

Fortschritte auf dem Gebiete des Beryll-Aufschlusses und der Herstellung von metallischem Beryllium. 1930-35.*)

Von Dr. R. STRAUSS, Berlin.

(Eingez. 7. Oktober 1935.)

Das Beryllium hat in jüngster Zeit in der Metallindustrie steigend an Bedeutung gewonnen. Man hat gefunden, daß schon wenige Procente den Schwermetallen, besonders Eisen, Kupfer, Nickel, hervorragende Eigenschaften, wie außerordentlich hohe Härte, Festigkeit, Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität, verleihen. Für sich selbst ist das Beryllium ein sehr energisches Desoxydationsmittel. Kupferguß, mit Beryllium desoxydiert, besitzt eine Dichte und elektrische Leitfähigkeit, die der von gewalztem Elektrokupfer kaum nachsteht und der überlegen ist, die man durch die Reduktion mit Phosphor erreicht. Die technische Darstellung des Berylliums wurde erst durch die Anwendung elektrochemischer Methoden ermöglicht, und auch diese gaben erst Aussicht auf Erfolg, als es gelang, die Elektrolyse bei Temperaturen durchzuführen, bei welchen das Beryllium geschmolzen ist.

Das Beryllium kommt in der Natur als Bestandteil gewisser Silicate vor, unter denen der Beryll, ein Beryllium-Aluminium-Silicat, die Hauptrolle spielt. Der Aufschluß des Rohberylls und die Herstellung der für die Elektrolyse benötigten Salze stellen den Hauptteil der Kosten für die Gewinnung von metallischem Beryllium dar. Aus diesem Grunde hat man sich in jüngster Zeit in erster Linie bemüht, Methoden auszuarbeiten, die eine möglichst quantitative Erfassung des Berylliums versprochen und wirtschaftlich waren. Technisch angewendet werden heute folgende Aufschlußmethoden: Der Aufschluß mit Fluorverbindungen, der alkalische Aufschluß, der Aufschluß mit Chlor und der Aufschluß mit Kohlensäure.

1. Aufschluß mit Fluorverbindungen.

Von allen Aufschlußmethoden muß in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht das Natriumsilicofluorid-Verfahren als das gangbarste betrachtet werden. In den wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern von 1929¹⁾ finden wir einen zusammenhängenden Bericht über den damaligen Stand der Verfahren zur Herstellung des Berylliums, über seine Eigenschaften und über die Verwendungsmöglichkeiten. *K. Illig, M. Hosenfeld* und *H. Fischer* behandeln in einem eigenen Aufsatz den Beryllaufschluß mit Natriumsilicofluorid. Sie weisen darauf hin, daß bereits *H. Copaux* diesen Aufschluß des Berylls beschrieben und zum Gegenstand eines Patentes gemacht hat²⁾. Nach *Copaux* wird das Natriumsilicofluorid bei 750—850° in Natriumfluorid und Fluorsilicium gespalten. Durch das Fluorsilicium wird der Beryll zersetzt unter Bildung des wasserlöslichen Berylliumnatriumfluorids, das bei dem Auslaugen des Reaktionsproduktes allein in Lösung geht. *Copaux* gibt an, daß man praktisch zum Aufschluß 1 Gewichtsteil Beryll mit 2 Teilen Natriumfluorid zu mischen und das Gemisch auf 850° zu erhitzen hätte. *Siemens & Halske* zeigten demgegenüber, daß man zu einem vollständigen Aufschluß kommt, wenn man das Gemisch von Beryll mit Natriumsilicofluorid einem Sinterungsprozeß bei

etwa 650° unterwirft. Man erhält dabei ein lockeres Produkt, während man nach dem *Copauxschen* Verfahren eine Masse erhält, die äußerlich den Eindruck einer erstarrten Schmelze macht und mit den Gefäßwandungen fest verpackt ist. Die Weiterverarbeitung des Reaktionsproduktes gestaltet sich daher wesentlich leichter als die mit dem *Copauxschen* Produkt. *Siemens & Halske* fanden ferner, daß man mit der halben Menge Natriumfluorid auskommen kann. Die wesentlich niedrigere Temperatur beim Sinterprozeß bedingt nicht nur eine Ersparnis an Brennmaterial, es zeigte sich auch, daß der Ofen aus gewöhnlichen keramischen Massen, wie Schamotte, hergestellt werden kann, ohne daß das Material in Mitleidenschaft gezogen wird.

Neuerdings haben *Siemens & Halske* das Verfahren noch dadurch verbessert, daß sie das Gemisch aus berylliumhaltigem Mineral und Alkali- oder Erdalkalisilicofluorid nicht direkt auf eine bestimmte hohe Temperatur erhitzen, sondern ein stufenweises Erhitzen vornehmen³⁾. Beispielsweise werden gleiche Teile Beryll und Natriumsilicofluorid mehrere Stunden auf 700° erhitzt und dann 2 Stunden auf 850°. Durch dieses stufenweise Erhitzen wird eine nachträgliche Zerlegung des entstandenen Berylliumfluorids praktisch vermieden und dadurch die Ausbeute an Beryllium gesteigert. Andererseits wird überschüssiges Alkalisilicofluorid zerlegt. Ferner erhält man auf diese Weise eine poröse, leicht pulverisierbare Masse, die beim Auslaugen eine gute Sedimentationsfähigkeit zeigt, während nach dem alten Verfahren Sinterprodukte erhalten wurden, die beim Auslaugen schwer sedimentierbare Suspensionen gaben. Wesentlich ist bei dem neuen Verfahren, daß mit kaltem Wasser gelaugt wird. Die gesamte Gangart bleibt dabei zurück, vor allem alles Aluminium als Kryolith oder basisches Fluorid und das Eisen als Oxyd oder basisches Salz. Bei der während des Aufschlusses sich vollziehenden Reaktion wird ein Teil des in Mineral enthaltenen Siliciums als gasförmiges Siliciumfluorid entbunden. Um keine Fluorverluste zu haben, ist man gezwungen, das Fluorsilicium aufzufangen und in Form von Natriumsilicofluorid dem Prozeß wieder zuzuführen.

Es ist unbedingt als Fortschritt zu bezeichnen, daß es nach den Angaben der *Beryllium Development Corp.*⁴⁾ möglich ist, das Alkali- oder Erdalkalisilicofluorid durch ein Gemisch des Silicofluorids mit einem Fluorid zu ersetzen. Dabei entsteht kein freies Fluorsilicium, sondern es bildet sich ein festes Sinterprodukt, das aus freier Kieselsäure und dem Berylliumdoppelfluorid besteht. Man braucht auf diese Weise nur die Hälfte des Silicofluorids, die Aufarbeitung des Fluorsiliciums fällt weg, und das anfallende Natriumfluorid kann erneut zum Aufschluß verwendet werden. Man erhitze beispielsweise fein gepulvertes Beryll mit Natriumsilicofluorid und Fluornatrium auf 725°, laugt aus und fällt aus der Lösung mit Ätznatron das Berylliumhydroxyd. In neuerer Zeit hat die Gesellschaft den Beryllaufschluß noch anders gestaltet⁵⁾. Sie ging von der Überlegung aus, daß beim Aufschluß mit Natriumsilicofluorid bei 650—850° das Silicofluorid in Fluorid und Fluorsilicium zerlegt wird, die Menge des Fluorsiliciums dabei aber so

*) Über Beryllium, seine Herstellung und Verwendung unterrichten die Aufsätze von *Illig*, diese Ztschr. **40**, 1160 [1927], und von *Stock*, ebenda **42**, 637 [1929].

¹⁾ Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8, H. 1 [1929].

²⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **168**, 610 [1919]; Franz. Pat. 476465.

³⁾ D. R. P. 604575.

⁴⁾ D. R. P. 577629; Amer. Pat. 1929014.

⁵⁾ D. R. P. 603476.

groß ist, daß nicht nur das Beryllium, sondern auch die Fremdmetalle, vor allem das Aluminium unter Bildung des Fluorids bzw. des Doppelfluorids angegriffen werden. Da das Aluminium-Natriumfluorid in Wasser nicht ganz unlöslich ist, geht auch etwas Aluminium in die Berylliumlösung über, aus der es durch umständliche Methoden abgetrennt werden muß. Nach dem neuen Verfahren wird das Mineral mit der zur Bildung des Berylliumdoppelfluorids erforderlichen Menge Alkali- oder Erdalkalifluorid gemischt und bei 600–700° Fluorsilicium in einer solchen Menge darüber geleitet, daß sein Fluorgehalt ausschließlich zur Bildung des Berylliumfluorids ausreicht, ohne daß die Begleitmetalle gebunden werden. Man stellt beispielsweise eine Mischung von Beryll und Fluornatrium her, in welcher auf 1 Mol Beryll 6 Mol Fluornatrium treffen, erhitzt auf 600–700° und leitet unter Umrühren Fluorsilicium in der berechneten Menge darüber. Es bilden sich wasserlösliches Beryllium-Natriumfluorid, daneben Tonerde und Kieselsäure, beide unlöslich.

Das beim Auslaugen in Lösung gehende Berylliumdoppelfluorid kann nicht als solches isoliert werden. Das Fluornatrium muß vom Fluorberyllium abgetrennt werden, da es bei der Elektrolyse stören würde. Wie wir noch sehen werden, bestehen verschiedene, technisch durchführbare Verfahren zur Abtrennung des Berylliumfluorids. Es wäre aber immerhin von Vorteil, beim Aufschluß direkt das Berylliumfluorid zu erhalten. Die *I. G. Farbenindustrie*⁶⁾ hat sich ein Verfahren schützen lassen, nach welchem eine direkte Gewinnung von Berylliumfluorid durch Aufschluß mit gasförmiger Flußsäure durchgeführt wird. Bei Temperaturen über 400°, am besten bei 600°, wird das Mineral von der Flußsäure sehr leicht angegriffen. Es bilden sich Berylliumfluorid, das mit Wasser ausgelöst werden kann, unlösliches Aluminiumfluorid und Fluorsilicium. Ebenso kann nach den Angaben der *I. G. Farbenindustrie* der Aufschluß mit Fluorammonium in kontinuierlichem Prozeß unter Wiedergewinnung des gesamten, nicht an Beryllium gebundenen Fluors durchgeführt werden⁷⁾. Der Fluorammoniumdampf wird in einem Verdampfer erzeugt und dann in den Drehofen geleitet. Mit einem Überschuß von 10–20% über die theoretische Menge Fluor kann die gesamte Kieselsäure als Fluorsilicium verflüchtigt werden. Die Abgase werden unter Kühlung auf 150° mit Ammoniak im Überschuß behandelt. Es bildet sich eine feste Verbindung von Fluorsilicium mit Ammoniak, die auf Fluorammonium verarbeitet werden kann. Man kann sie beispielsweise in Wasser eintragen, mit Ammoniak behandeln, die Kieselsäure abtrennen und die Lösung verdampfen oder versprühen. Die anfallende Kieselsäure kann auf Silicagel oder Wasserglas verarbeitet werden. Das gesamte Ammoniak wird im Kreisprozeß verwendet. Auch das Fluoraluminium kann über Fluorsilicium in Fluorammonium übergeführt werden.

Beim Aufschluß mit Flußsäure ist immerhin die dreifache Menge von Fluor aufzuwenden, als dem Gehalt an Basen entspricht, und es muß eine erhebliche Arbeit zur Wiedergewinnung des Fluors aufgewendet werden. Nach den Angaben von *C. Adamoli*, *G. Panebianco* und *S. Opatowski*⁸⁾ kann man zum Aufschluß mit der allein zur Bindung des Berylliums nötigen Menge Fluor auskommen und daher die Bildung von Fluorsilicium vermeiden, wenn man das Mineral mit Fluorverbindungen erhitzt, welche die HF-Gruppe enthalten oder Stoffe zu bilden imstande sind, welche die HF-Gruppe enthalten. Als solche Substanzen kann man das saure Natriumfluorid (Natriumbifluorid) verwenden oder auch Mischungen, die beim Aufschluß Fluorwasserstoff geben, wie beispielsweise ein Ge-

misch von Flußspat und Natriumbisulfat. Der fein gepulverte Beryll wird mit diesem Gemisch oder mit dem Natriumbifluorid auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes (550–800°) erhitzt. Man erhält ein pulverförmiges oder teilweise gesintertes Produkt, aus dem mit Wasser lediglich das Beryllium-Natriumfluorid ausgelaugt wird. Das Sinterprodukt kann mit Wasser allein gelaugt werden, ein Zusatz von Fluoriden ist nicht nötig. Das Verfahren hat ferner den Vorteil, daß der kieselsäurehaltige Auslaugerückstand nicht gelförmig, wie bei älteren Verfahren, sondern sandig und leicht und rasch filtrier- und auswaschbar ist. Das Eisen bleibt vollständig im Rückstand, was die Verarbeitung der Berylllösung erleichtert. Auch findet bei diesem Verfahren kein Angriff des Ofenmaterials statt. Durch Eindampfen der Lösung erhält man reines Beryllium-Natriumfluorid, das direkt zur Elektrolyse verwendet werden kann.

2. Der alkalische Aufschluß.

Der alkalische Aufschluß wurde früher in der Weise durchgeführt, daß man das Kieselsäure, Aluminium und Eisen enthaltende Berylliummineral mit Alkalien bzw. Alkalicarbonaten schmolz, um alle Basen säurelöslich zu machen. Die Schmelze wurde dann vorzugsweise mit Schwefelsäure behandelt, wodurch alle Basen in Sulfate übergeführt wurden und die Kieselsäure sich unlöslich abschied. Das Verfahren war wenig wirtschaftlich. Der Verbrauch an Chemikalien als auch an Heizmaterial war hoch. Vor allem aber war die Abtrennung des Berylliums von den anderen Metallen langwierig und kostspielig. Nach einem Verfahren der *Metallbank und metallurgischen Gesellschaft Frankfurt*⁹⁾ wurde das Schmelzen mit Alkalien durch einen Sinterprozeß mit Kalk ersetzt. Es wurde dabei Wert darauf gelegt, daß nur eine verhältnismäßig geringe Menge Kalk (1 Teil Kalk auf 2 Teile Beryll) verwendet wird. Das erhaltene Sinterprodukt wurde dann vollständig in Säure gelöst. Im Gegensatz hierzu hat in jüngster Zeit die *Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt*¹⁰⁾ festgestellt, daß man durch den alkalischen Aufschluß auch direkt zu reinen Berylliumverbindungen kommen kann, wenn man das Mineral mit Erdalkalioxyd oder einer Verbindung, die unter Verflüchtigung des Säureradikals Oxyde gibt, in großem Überschuß erhitzt, beispielsweise in einem Verhältnis von 1 Teil Mineral zu 9–13 Teilen Calciumoxyd. Unter diesen Bedingungen geht das Beryllium in ein Oxyd über, das bei Behandlung mit gewissen Säuren oder Säurekonzentrationen (7%ige Salzsäure, konzentrierte Ameisensäure oder Essigsäure) nicht angegriffen wird, während die übrigen Metalle (Calcium, Eisen, Aluminium, Chrom) neben einem Teil der Kieselsäure in Lösung gehen. Man erhitzt z. B. Beryll mit kohlenurem Kalk in obigem Verhältnis auf 800–1200° und laugt das Sinterprodukt mit verdünnter Salzsäure. Wird der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, erhält man eine Lösung von Berylliumsulfat, während Kieselsäure zurückbleibt. Aus der Lösung kann mit Ammoniak reines Berylliumhydroxyd gefällt werden.

Man kann aber auch nach dem alkalischen Aufschluß aus dem Aufschlußprodukt das Beryllium für sich extrahieren unter Zurücklassung der Begleitstoffe. Zu diesem Zwecke wird nach den Angaben von *Siemens & Halske*¹¹⁾ das Mineral mit einem Überschuß von Alkalicarbonat bei 700° gesintert, das Reaktionsprodukt mit Salzsäure zu einem Brei eingedickt und dieser Brei in eine 5%ige Lösung von Natriumbicarbonat eingetragen. Das Beryllium allein wird gelöst, die Kieselsäure und die anderen Metalle bleiben im Rückstand. Die Lösung wird einige Zeit auf 50° gehalten und dann auf das gewünschte Berylliumsalz verarbeitet.

⁶⁾ D. R. P. 568772.

⁷⁾ D. R. P. 567270.

⁸⁾ D. R. P. 599101; Franz. Pat. 768810.

⁹⁾ D. R. P. 451346.

¹⁰⁾ D. R. P. 615696; Brit. Pat. 384926.

¹¹⁾ D. R. P. 519622 und D. R. P. 557228.

3. Der Aufschluß mit Säuren.

Der Beryll setzt dem Aufschluß mit Säuren erheblichen Widerstand entgegen. Die älteren Versuche in dieser Richtung waren daher wenig erfolgreich. Nach den Angaben der *Brush Laboratories Comp.*¹²⁾ ist es jedoch möglich, das Mineral in einen modifizierten bzw. aktivierten Zustand zu versetzen, in welchem es leicht von Säuren angegriffen wird. Die Vorbehandlung besteht darin, daß das Mineral auf Temperaturen über 1000°, eventuell bis zum Schmelzen erhitzt und dann rasch abgekühlt (abgeschreckt) wird. Es handelt sich dabei nach Ansicht der Erfinder lediglich um einen physikalischen Vorgang. Je höher die Temperatur war, auf die das Mineral gebracht wurde und je energischer die Abkühlung vorgenommen wird, desto vollkommener ist die Modifizierung. Am vorteilhaftesten wäre danach, das geschmolzene Mineral in Wasser einzubringen. Man könne sich jedoch auf ein Erhitzen auf 1350° begnügen, wenn man das Erhitzen länger fortsetzt. Das abgeschreckte Mineral wird dann in Schwefelsäure von etwa 63° Bé eingetragen und die Masse erhitzt. Dabei ist es möglich, durch Auswahl der Säurekonzentration und der Erhitzungstemperatur zu erreichen, daß Beryllium und Aluminium nacheinander gelöst werden und auf diese Weise bereits eine Trennung herbeigeführt wird. Das Verhalten der Basen beim Lösen ist verschieden nach Art des Minerals (ob beispielsweise Hampshire-Beryll oder South Dakota-Beryll), nach Art der Modifikation und nach Konzentration und Temperatur der Säure. Der Aufschluß kann auch mit konzentrierter Salzsäure vorgenommen werden, nur muß in diesem Falle ein großer Überschuß an Säure angewendet werden.

Ein besonderes Verfahren, das man aber auch zu den sauren Aufschlüssen rechnen muß, ist das Verfahren von *Adamoli*¹³⁾. Es können danach auch Mineralien verarbeitet werden, die wesentlich ärmer an Beryllium sind als der Beryll. Solche Mineralien sind Pegmatit, Gadolinit, Leukophan, Phenakit u. a. Bereits *C. James*¹⁴⁾ hat versucht, Gadolinit mit Schwefelsäure aufzuschließen, und *O. Leonhard*¹⁵⁾ in ähnlicher Weise den Leukophan, doch führten die Versuche zu keinem technischen Verfahren. *Adamoli* schließt diese Mineralien mit Kohlensäure in Gegenwart von viel Wasser auf. Das Mineral wird gebrannt, aufs feinste gepulvert und mit viel Wasser unter Einleiten von Kohlensäure gerührt. Dabei ist es vorteilhaft, dem Wasser eine geringe Menge eines schwach sauren oder alkalischen Katalysators zuzusetzen (beispielsweise auf 10 kg Mineral 50 g Ammoniumcarbonat). Der größte Teil des Berylliums kann auf diese Weise in Lösung gebracht werden. Allerdings muß dieser Extraktionsprozeß mehrmals wiederholt werden. Neben Beryllium gehen Kalk, Magnesia und etwas Kieselsäure in Lösung, während die Hauptmenge der Kieselsäure und die Begleitmetalle ungelöst bleiben. Die Lösung wird mit Salzsäure neutralisiert, zur Abscheidung der Kieselsäure verdampft, der Rückstand mit Ammoniak neutralisiert und mit einem Überschuß von Natriumbicarbonat versetzt. Nach mehrstündigem Digerieren wird filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben. Später¹⁶⁾ verbesserte *Adamoli* sein Verfahren noch dadurch, daß er das Mineral vor dem Aufschluß mit Kohlensäure mit einer geringen, zu einem Aufschluß unzureichenden Menge Alkalicarbonat und Erdalkalioxyd (Soda und Kalk) auf 700—750° erhitzt. Dadurch wird der Aufschluß wesentlich erleichtert, und es sollen auf diese Weise Mineralien verarbeitet werden können, die weniger als 1% Beryllium enthalten.

¹²⁾ D. R. P. 541 767.¹³⁾ D. R. P. 541 544.¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **38**, 875 (1916).¹⁵⁾ Franz. Pat. 611 457.¹⁶⁾ D. R. P. 616 671.

4. Der Aufschluß mit Chlor.

Die Herstellung von Metallchloriden durch Behandlung eines Gemisches von Metalloxyden oder anderen Metallverbindungen und Kohle mit gasförmigem Chlor bei höherer Temperatur ist bekannt. Auch Berylliumchlorid kann man dadurch herstellen, daß man ein Gemisch von Beryll mit Kohle bei hoher Temperatur mit Chlor behandelt. Es bilden sich dabei die flüchtigen Chloride von Beryllium, Aluminium und Silicium, die gemeinsam absublimieren. Die Trennung der Chloride bereitet aber erhebliche Schwierigkeiten. Man hat versucht, sie durch fraktionierte Kondensation zu trennen. Das Verfahren erfordert aber eine umfangreiche Apparatur, und die Trennung ist nicht vollständig. Nach den Angaben der *I. G. Farbenindustrie*¹⁷⁾ gelingt die Abtrennung des Berylliumchlorides von den übrigen Chloriden durch Digerieren mit den flüssigen Chloriden oder Oxychloriden des Schwefels, Phosphors, Kohlenstoffs oder des Bors. Diese Verbindungen lösen Aluminiumchlorid und Siliciumchlorid, nicht aber Berylliumchlorid. Bei „Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, wie Phosgen, arbeitet man unter Kühlung oder bei erhöhtem Druck. Die Lösungen von Aluminium- und Siliciumchlorid können leicht vom Berylliumchlorid getrennt werden, und durch Destillation kann das Lösungsmittel wieder abgeschieden werden, um erneut zur Trennung verwendet zu werden. Das Berylliumchlorid kann durch Waschen mit einem passenden flüchtigen Lösungsmittel und nachträgliches Erhitzen rein erhalten werden. Immerhin ist die Trennung und Weiterverarbeitung der Chloride umständlich, und es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch den Chloraufschluß Berylliumchlorid allein zu erhalten. Auch der Umstand, daß durch die Mischung des Aufschlußmaterials mit einem Reduktionsmittel, im allgemeinen mit Kohle, das Ofenmaterial in Mitleidenschaft gezogen wird, ist von Nachteil. Nach den Angaben von *W. Kangro* und *A. Lindner*¹⁸⁾ ist es möglich, den Aufschluß ohne Zugabe eines Reduktionsmittels durchzuführen, wenn man das Mineral bei Temperaturen von über 1000° mit strömendem Chlor oder chlorhaltigen Gasen im Überschuß behandelt. Es stellen sich bei dieser Behandlung Gleichgewichtszustände zwischen Berylliumoxyd, Berylliumchlorid, Chlor und Sauerstoff ein, die mit steigender Temperatur die Bildung von Berylliumchlorid und Sauerstoff begünstigen, wenn die Reaktionsprodukte dauernd abgeführt werden. Es läßt sich auf diese Weise das gesamte, im Mineral vorhandene Beryllium in das Chlorid überführen, das in einem geeigneten kühlen Raum kondensiert wird.

5. Die Abtrennung des Berylliumfluorids vom Alkalifluorid in der Lösung des Doppelfluorids.

Wie bereits erwähnt, kann das beim Beryllaufschluß mit Natriumsilicofluorid gebildete Beryllium-Natriumfluorid nicht zur elektrolytischen Gewinnung von Beryllium verwendet werden. Man ist daher gezwungen, aus der Lösung des Doppelfluorids das Beryllium abzutrennen. Mit Ätzalkalien oder Ammoniak das Beryllium als Berylliumhydroxyd abzuscheiden, führt nicht zum Ziele. Teils ist die Fällung unvollständig, teils enthalten die Fällungen basische Fluoride. Es ist eine Reihe von Verfahren ausgebildet worden, die eine quantitative Abtrennung des Berylliums in reiner Form ermöglichen. Auf einfache Weise gelingt die Trennung vom Alkalifluorid nach den Angaben von *Siemens & Halske*¹⁹⁾ dadurch, daß man die Fällung des Berylliumhydroxyds mit Calciumhydroxyd in fester oder gelöster Form vornimmt. Durch den Kalk wird das Beryllium als Hydroxyd und gleichzeitig die im Natriumfluorid enthaltene Flußsäure als unlösliches Calciumfluorid

¹⁷⁾ D. R. P. 529 624.¹⁸⁾ D. R. P. 564 125.¹⁹⁾ D. R. P. 520 151; Can. Pat. 299 601.

gefällt. Die Fällung wird abfiltriert und mit einer Säure behandelt, die das Berylliumhydroxyd löst. Nach einem späteren Patent²⁰⁾ der Firma kann man allerdings auch mit Alkalien das Beryllium abtrennen, wenn man eine starke Ätzalkalilauge anwendet, die dasselbe Metall enthält wie das Doppelfluorid. Wird das Doppelfluorid in eine 30%ige Kali- oder Natronlauge eingetragen, so wird das komplexe Fluorid zersetzt, es scheidet sich das Alkalifluorid ab, und in Lösung hat man das Alkaliberyllat. Wird dann die Lösung verdünnt, so fällt reines Berylliumhydroxyd aus, das auch vollkommen eisenfrei ist. Das Hydroxyd kann durch Glühen in Oxyd oder durch Säuren in ein Salz übergeführt werden.

Das aus der Aufschlußmasse gewonnene Doppelfluorid kann ferner auf trockenem Wege mit kohlen-sauren Alkalien gespalten werden. Zu diesem Zweck wird nach den Angaben der *Cie. de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue*²¹⁾ das Doppelfluorid innig mit einem Alkalicarbonat gemischt, mehrere Stunden bei 550° calciniert und die Masse mit heißem Wasser ausgelaugt. Alkalifluorid geht in Lösung, und reines Berylliumoxyd bleibt zurück.

Für die Verwendung des Berylliumfluorids ist besonders ein Eisengehalt sehr störend. Eine Abscheidung des Eisens durch Alkalien oder kohlen-saure Alkalien ist nicht durchführbar. Es bilden sich Alkalifluoride, die mit dem noch nicht zersetzten Berylliumfluorid komplexe Fluoride bilden, die nicht umgesetzt werden. Nach den Angaben der *I. G. Farbenindustrie*²²⁾ läßt sich diese Schwierigkeit dadurch überwinden, daß man das Fluor an eine Base bindet, die schwer- oder unlösliche Fluoride bildet, also Erdalkaliverbindungen. Verwendet man Erdalkaliacetate, so wird in schwach saurer Lösung (etwa 5%ige Essigsäure) das gesamte Beryllium als Berylliumacetat in Lösung gehen, während unlösliches Erdalkalifluorid ausfällt und gleichzeitig alles Eisen und Aluminium als Hydroxyd oder basisches Acetat ausgeschieden wird. Wird das Berylliumacetat mit einer Mineralsäure zersetzt, kann die Essigsäure von neuem verwendet werden.

Die *Compagnie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue* verwendet andererseits zur Abtrennung des Berylliumfluorids die Kieselfluorwasserstoffsäure bzw. deren Salze²³⁾. Setzt man zur Lösung des Doppelfluorids Kieselfluorwasserstoffsäure, so bildet sich das schwer lösliche Natriumsilicofluorid, das zum größten Teil ausfällt. Engt man dann das Filtrat bis zu einem spezifischen Gewicht von 1,58 ein, so fällt der Rest des Silicofluorids aus, und man erhält eine praktisch natriumfluoridfreie Lösung von Berylliumfluorid. Durch gleichzeitigen Zusatz von Kieselsäure kann man die Menge der zuzusetzenden Kieselfluorwasserstoffsäure entsprechend verringern, da die bei der Umsetzung frei werdende Flußsäure mit der Kieselsäure erneut Kieselfluorwasserstoffsäure bildet. Statt der Kieselfluorwasserstoffsäure oder ihres Gemisches mit Kieselsäure kann auch Berylliumsilicofluorid oder ein Salz der Kieselfluorwasserstoffsäure verwendet werden, dessen Metall ein unlösliches Fluorid (z. B. Calciumsilicofluorid) oder mit Alkalifluorid ein unlösliches Doppelfluorid bildet, wie das Natrium-Aluminiumfluorid²⁴⁾. Das gleiche Ziel erreicht man endlich dadurch, daß man in die Lösung des Doppelfluorids Fluorsilicium einleitet²⁵⁾. Fluorsilicium bildet mit Wasser bekanntlich Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure. Letztere befindet sich dabei in außerordentlich reaktionsfähiger Form, so daß die Einwirkung auf das Doppelfluorid schon in der Kälte und sehr rasch vor sich geht.

In den bereits erwähnten Veröffentlichungen des Siemens-Konzerns berichten *Illig, Hosenfeld* und *Fischer*, daß sie versucht haben, das Fluornatrium aus dem Doppelfluorid dadurch abzutrennen, daß sie es an Aluminiumfluorid binden, in der Voraussetzung, daß das Natriumfluorid sich leichter zur Bildung des Aluminiumdoppelfluorids eigne als zur Bildung des Doppelfluorids mit Berylliumfluorid. Sie hätten zu diesem Zwecke einmal dem Aufschlußgemisch Aluminiumfluorid zugesetzt, dann auch das Doppelfluorid mit Aluminiumfluorid zusammengeschmolzen. In beiden Fällen wäre aber nur eine geringe Menge Natriumfluorid an das Aluminiumfluorid gebunden worden. Die *Compagnie de Produits Chimiques* stellte dagegen fest²⁶⁾, daß es sehr wohl möglich ist, diese Trennung durchzuführen, wenn man das Berylliumdoppelfluorid in wässriger Lösung mit Aluminiumfluorid zusammenbringt. Am vorteilhaftesten verwendet man dazu das schwer lösliche wasserhaltige Aluminiumfluorid ($Al_2F_6 \cdot 7 H_2O$), das man im Überschuß zusetzt. Es bildet sich ohne weiteres das schwerlösliche Aluminium-Natriumfluorid, während die Lösung reines Berylliumfluorid enthält.

Wie bereits erwähnt, gelingt es nicht, aus der Lösung des Berylliumdoppelfluorides das Beryllium mit Ammoniak quantitativ auszufällen. Zersetzt man die Fluoride mit Schwefelsäure, so kann aus der Lösung der Sulfate zwar das Beryllium mit Alkalien oder Ammoniak gefällt werden, es ist aber schwer, ein vollkommen sulfatfreies Berylliumhydroxyd zu erhalten. Ein Sulfatgehalt stört aber bei der Elektrolyse. *E. Baggli* und *E. Burger* schlagen neuerdings vor²⁷⁾, die Fluordoppelverbindung mit Salzsäure zu zersetzen. Es wird zwar auch etwas Chlorid miteingeschlossen, das Chlorid stört aber bei der Elektrolyse nicht.

Konzentration des Berylliums im Mineral.

Im Anschluß an die Verfahren zum Aufschluß der Beryllmineralien sei noch auf ein Verfahren hingewiesen, das eine Konzentration des Berylliums im Ausgangsmaterial bezweckt. *L. Burgess*²⁸⁾ schlägt vor, das Mineral mit so viel Kohle auf 1700—1900° zu erhitzen, daß nur ein Teil des Siliciums reduziert wird. Unter diesen Umständen bleibe das gesamte Berylliumoxyd unreduziert. Die Reduktion könne durch elektrische Widerstands- oder Lichtbogenheizung durchgeführt werden. Das elementare Silicium sei dann in Form von Kügelchen in der Masse enthalten und könne auf physikalischem Wege ausgeschieden werden. Man könne auch ein eisenhaltiges Material, wie Eisenoxyd zuschlagen und dadurch ein Ferrosilicium erzeugen mit 50—60% Eisen, das durch magnetische Trennung vom nicht reduzierten Teil der Beschickung geschieden werden könne. Steigere man die Temperatur so weit, daß sowohl Ferrosilicium als auch der Beryllium enthaltende Teil geschmolzen vorhanden sind, erhalte man 2 Schichten, die jede für sich abgezapft werden können.

Die Herstellung des metallischen Berylliums.

Solange man versuchte, Beryllium auf thermischem Wege herzustellen, insbesondere durch Reduktion von Berylliumchlorid oder -fluorid mit metallischem Natrium, Magnesium oder Aluminium, erhielt man das Metall nur als Pulver oder Flocken in sehr unreinem Zustande. Die Angaben über die physikalischen Eigenschaften dieses Metalles erwiesen sich später als unrichtig infolge seines Gehaltes an Fremdmetallen, Kohlenstoff und Berylliumoxyd. Erst als es gelang, elektrochemische Methoden zu seiner Herstellung anzuwenden, bestand Aussicht, das Metall in für die Technik brauchbarer Form zu erhalten. 1895 stellt *Borchers*²⁹⁾ durch Elektrolyse eines Gemisches von

²⁰⁾ D. R. P. 528819.

²²⁾ D. R. P. 550758.

²⁴⁾ D. R. P. 576018.

²¹⁾ D. R. P. 567682.

²³⁾ D. R. P. 566030; Franz. Pat. 742619.

²⁵⁾ D. R. P. 583684.

²⁶⁾ D. R. P. 586244; Franz. Pat. 757932.

²⁷⁾ D. R. P. 592418.

²⁸⁾ Amer. Pat. 1905340.

²⁹⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 3, 39 [1895].

Chlorberyllium und Chloralkalien metallisches Beryllium her. Um zum festen Chlorberyllium zu kommen, dampfte er eine wässrige Lösung des Salzes bis zur Trockne unter Zusatz von etwas Chlorammonium, um nicht „zu viel Oxyd“ in die Schmelze zu bekommen, ein. Es erwies sich aber später, daß man auf diesem Wege noch nicht zu reinem, oxydfreiem Beryllium kommen kann. *P. Lebeau*³⁰⁾ wendet zuerst zur Elektrolyse das Doppelfluorid von Beryllium und Natrium an. Das von ihm verwendete Doppelfluorid enthielt auf 1 Mol Berylliumfluorid 1 oder 2 Mol Natriumfluorid. *F. Fichter* und *K. Jablozinski*³¹⁾ verwenden ein Doppelfluorid, das auf 2 Mol Berylliumfluorid 1 Mol Natriumfluorid enthielt, und führen die Elektrolyse bei etwa 400° durch. Man war bis dahin bestrebt, die Elektrolyse, analog der Herstellung von Natrium und Magnesium, bei möglichst niedriger Temperatur zu betreiben. Es konnte daher das bei 1285° schmelzende Beryllium immer nur in Form von Flocken oder Flittern gewonnen werden. Die Herstellung von kompaktem Metall konnte erst ermöglicht werden durch Verwendung eines Elektrolyten, der bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Berylliums verwendbar war, d. h. bei diesen Temperaturen nicht in störender Weise verdampfte. *Stock* und *Goldschmidt*³²⁾ sowohl als auch *Vivian*³³⁾ zeigten, daß durch Zusatz von Bariumfluorid zur Schmelze bei so hohen Temperaturen gearbeitet werden kann. In Verein mit dem *Siemens-Konzern* haben *Stock* und *Goldschmidt* diese Methode zu einer technisch brauchbaren ausgebaut. In den wiederholt erwähnten wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern von 1929 ist das Verfahren ausführlich behandelt. Durch die Verwendung eines hohlen, gekühlten Eisenstabes als Kathode kann das Beryllium in Form von kompakten Stangen erhalten werden. Die Schmelze bleibt auch bei der hohen Temperatur klar und leichtflüssig. Sie ist außerdem imstande, Berylliumoxyd zu lösen, so daß das durch Elektrolyse ausgeschiedene Beryllium durch Nachtragen von Berylliumoxyd ersetzt werden kann. Trotz der hohen Temperatur findet keine Verstäubung (Nebelbildung) des Metalles statt. Das Verfahren wurde später noch dadurch verbessert³⁴⁾, daß das Beryllium als getrennt hergestelltes Berylliumoxyfluorid bzw. basisches Fluorid oder in beiden Verbindungen in der zu elektrolysierenden Schmelze enthalten ist. Diese Verbindungen werden zur Ergänzung der zersetzten Berylliumsalze nachgetragen. Die Schmelze löst diese Verbindungen in wesentlich größeren Mengen als das Berylliumoxyd, und der Prozeß läßt sich zu einem kontinuierlichen gestalten. Es lassen sich nach diesem verbesserten *Stock-Goldschmidt-Siemens-Verfahren* auch direkt Berylliumlegierungen herstellen, indem man das zu legierende Metall in geschmolzenem Zustande als Kathode benutzt.

In jüngster Zeit hat man sich — besonders im Ausland — erneut der Gewinnung von Beryllium durch die Elektrolyse der Doppelchloride zugewandt. Wie bereits erwähnt, konnten die Versuche von *Borchers* zu keinem oxydfreien Metall führen, da durch Eindampfen einer Berylliumchloridlösung kein absolut wasserfreies Chlorid erhalten werden kann. Die *Kemet Laboratories Comp.*³⁵⁾ läßt sich daher ein Verfahren schützen, nach welchem zur Elektrolyse ein Berylliumchlorid verwendet wird, das auf trockenem Wege hergestellt ist. Zu diesem Zweck wird ein Gemisch von Berylliumoxyd oder -Carbonat und Kohle bei hoher Temperatur mit gasförmigem Chlor oder mit Chlorschwefel, Tetrachlorkohlenstoff, Phosgen oder ähnlichem behandelt. Das Berylliumchlorid sublimiert, wird in einem gekühlten

Raum aufgefangen und für die Elektrolyse mit einem Chlorid gemischt, dessen Metall elektropositiver ist als Beryllium, wie z. B. Chlornatrium. Die Elektrolyse wird in einer indifferenten Atmosphäre, z. B. im Wasserstrom, vorgenommen, um jede Oxydation zu vermeiden. Es wird möglichst bis zur Erschöpfung des Berylliumgehaltes bei 720° elektrolysiert, der Fluß ausgegossen, das an den Gefäßwänden sitzende Beryllium gesammelt und von anhängendem Fluß befreit. Man erhält das Beryllium in Form von glänzenden Blättchen, die frei von Oxyd sind. Diese Blättchen werden zu Scheiben zusammengepreßt und unter einer Decke von Bariumchlorid oder einem Gemisch von 90% Bariumchlorid und 10% Bariumfluorid zu massiven Barren zusammengeschnitten. Nach den Angaben der *Development Corp.*³⁶⁾ ist es jedoch schwierig, das sublimierte Berylliumchlorid wirklich absolut wasserfrei zur Elektrolyse zu bringen. Das Salz ist so hygroskopisch, daß es beim Sammeln, Aufbewahren und Mischen schon wieder Wasser aufnimmt, und daß dann die Schmelze durch Hydrolyse wieder oxydhaltig wird. Es soll daher die Herstellung des Berylliumchlorides mit der Elektrolyse direkt verbunden werden. Die aus dem Ofen abziehenden Berylliumchloriddämpfe werden mit dem bei der Reaktion entstehenden Kohlenoxyd direkt in das Elektrolysegefäß geleitet. Das Berylliumchlorid wird in Dampfform von der Schmelze leicht aufgenommen. Das Kohlenoxyd bildet zugleich die inerte Atmosphäre. Jede Hydrolyse ist unter diesen Umständen ausgeschlossen. Das sich bei der Elektrolyse bildende Chlor wird zur weiteren Chlorierung des Berylliumoxyds benutzt, und so werden beide Prozesse in Abhängigkeit zueinander gebracht. Es läßt sich auf diese Weise das Verfahren kontinuierlich gestalten, und man erhält ein dauernd gleichmäßiges Produkt in bezug auf Größe der Flitter, Flocken oder Blättchen. Bei dem alten Verfahren, bei welchem periodisch festes Berylliumchlorid zugesetzt wurde, änderte sich natürlich in den Zwischenzeiten der Berylliumgehalt der Schmelze und damit die Beschaffenheit des ausgeschiedenen Metalles.

Bei der Temperatur der Chloridschmelze kann das Metall, wie gesagt, nicht in kompakten Massen erhalten werden, sondern muß in Form zusammengepreßter Scheiben unter einem Fluß von Chlorbarium-Fluorbarium zusammengeschnitten werden. Es hat sich nun herausgestellt, daß das so erhaltene Metall Einschlüsse enthält, die wahrscheinlich Beryllium-Barium-Verbindungen sind. Derartige Einschlüsse verursachen eine Verminderung der Festigkeit und Erhöhung der Brüchigkeit, wodurch der Wert der Berylliumlegierungen, besonders der Aluminiumlegierung, der in der hohen Festigkeit bei geringem Gewicht besteht, vermindert wird. Nach dem Patent der *Beryllium-Corporation*³⁷⁾ lassen sich diese Einschlüsse vermeiden, wenn man dem Fluß keine Erdalkalifluoride, besonders kein Bariumfluorid, zusetzt. Bei Herstellung von Reinberyllium verwendet man als Flußmittel Berylliumnatriumfluorid, bei Legierungen ein Gemisch von Natriumfluorid mit dem Fluorid des betreffenden Metalles. Man muß dabei allerdings in Kauf nehmen, daß das Flußmittel in größerem Maße verdampft als die, welche Erdalkalimetalle enthalten. Die Wertsteigerung des erhaltenen Metalles macht aber diese Verluste an Flußmittel erträglich.

Von Interesse ist noch das Verfahren von *L. Burgess*³⁸⁾ zur Herstellung von Beryllium oder Beryllium-Leichtmetall-Legierung in einer Doppelzelle. Ein eisernes Gefäß ist mit einem Futter versehen, das gegen Wärme und Elektrizität isoliert. In das Gefäß ragt vom Deckel aus eine Scheidewand, die durch im Innern befindliche Rohre gekühlt werden kann, so daß sie sich mit erstarrtem Fluß überzieht. In das Gefäß wird eine Legierung von Beryllium mit einem Schwermetall, am besten mit Kupfer, eingebracht, die eine ge-

³⁰⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **126**, 744 [1898].

³¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **46**, 1604 [1913].

³²⁾ D. R. P. 375824.

³³⁾ Trans. Faraday Soc. **22**, 211 [1926].

³⁴⁾ D. R. P. 467247.

³⁵⁾ D. R. P. 547620; Franz. Pat. 633491.

³⁶⁾ D. R. P. 584690. ³⁷⁾ D. R. P. 594648. ³⁸⁾ Amer. Pat. 1937509

schmolzene Bodenschicht bildet. Die Scheidewand taucht bis in diese Schicht. Über der Metallschicht liegt eine Schicht von geschmolzenem Elektrolyten, bestehend aus Berylliumfluorid und Alkali- bzw. Erdalkalifluoriden. In den Elektrolyten tauchen von oben Graphitelektroden. In der einen Abteilung, in welche der Strom eingeleitet wird, bilden die Graphitelektroden die Anode und die metallische Bodenschicht die Kathode. In der anderen Abteilung ist die Legierung Anode und die Graphitelektrode Kathode. An dieser setzt sich das metallische Beryllium an. Als einzuschmelzende Legierung verwendet man ein Berylliumkupfer mit 5—10% Beryllium, dem zur Erniedrigung des Schmelzpunktes noch Zusätze von Silicium oder anderen Metallen zugegeben werden können. Man elektrolysiert nach den Angaben von *Burgess* mit 1000 Ampere pro Quadratfuß. Das durch den Strom ausgeschiedene Beryllium geht in die Legierung, in der anderen Abteilung aus der Legierung an die Kathode.

Will man eine Leichtmetall-Beryllium-Legierung direkt herstellen, vor allem Aluminium-Beryllium, so gibt man in der Sekundärzelle auf den Elektrolyten geschmolzenes Aluminium, das nunmehr selbst zur Kathode wird und das Beryllium aufnimmt. Es ist nach *Burgess* auch möglich, den Prozeß in einer einfachen Zelle durchzuführen, wenn man periodisch die Stromrichtung wechselt. Während der einen Periode wird das durch den Strom ausgeschiedene Beryllium von der als Kathode dienenden Legierung aufgenommen, nach dem Stromrichtungswechsel aus der Legierung nach der jetzt als Kathode arbeitenden Graphitelektrode geführt. Als Elektrolyten verwendet *Burgess* ein Mischung von 20—25% Berylliumfluorid, 45—50% Bariumfluorid und 35—40% Kaliumfluorid. Der durch Elektrolyse zersetzte Fluß wird durch Zusatz von neuer Mischung ersetzt.

Herstellung von Beryllium durch Destillation im Vakuum.

Leichtmetalle kann man bekanntlich dadurch herstellen, daß man ihre Oxyde unter Luftabschluß mit Kohle reduziert und das Metall im Vakuum abdestilliert. Man braucht dazu eigene Behälter, in welchen sich das Metall kondensiert, und es besteht die Möglichkeit, daß Teile des Metalles in die Luftpumpe gelangen. Die *Heraeus-Vakuumschmelze A.-G.* und *W. Rohm*³⁹⁾ haben diese Methode dadurch vereinfacht, daß sie das Metall im Ofen selbst an einer gekühlten Fläche niederschlagen. Diese Fläche kann als stark gekühlte rotierende Scheibe ausgebildet sein, von der nur immer ein Teil im Ofenraum ist, während der andere Teil außerhalb des Reaktionsraumes durch mechanisches Abkratzen oder Abschaben von dem niedergeschlagenen Metall befreit wird. Bei diesem Verfahren hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, dem Gemisch aus Oxyd und Kohle Eisen oder ein anderes Metall der Eisengruppe zuzusetzen, sei es in Form des Metalles, sei es als Oxyd. Das Eisen wirkt katalytisch und begünstigt den Reduktionsprozeß. Diese Verfahren auf die Gewinnung von Beryllium anzuwenden, war bisher nicht möglich, weil bei der für die Reduktion des Berylliums notwendigen hohen Temperatur das Eisen im Vakuum verdampfte. Nach dem neuen Patent⁴⁰⁾ der *Heraeus-Vakuumschmelze A.-G.* ist es aber möglich, auch Beryllium nach diesem Verfahren herzustellen, wenn man in Gegenwart von Metallen der Chromgruppe (Chrom, Wolfram, Molybdän) die Reduktion des Berylliumoxydes durchführt, denn diese Metalle besitzen im luftverdünnten Raum einen wesentlich höheren Siedepunkt als die Metalle der Eisengruppe. [A. 118.]

³⁹⁾ D. R. P. 563652.

⁴⁰⁾ D. R. P. 588981.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikertag.

Stuttgart, 22. bis 28. September 1935.

Eröffnungssitzung. Ansprache des Vorsitzenden.

Nach den offiziellen Begrüßungsworten führte der Vorsitzende, K. Mey, Berlin, aus, daß die gemeinsame Tagung von fünf Gesellschaften, nämlich der deutschen physikalischen Gesellschaft, der deutschen Gesellschaft für technische Physik, der deutschen Mathematikervereinigung, der Gesellschaft für angewandte Mathematik und Mechanik und der Gesellschaft zur Förderung des Funkwesens durch die enge Berührung der Sachgebiete gegeben sei. In früheren Jahren haben diese Gesellschaften ihr Programm in den Rahmen der Tagung der deutschen Naturforscher und Ärzte eingepaßt. Die ständig wachsende Besucherzahl und der zunehmende Umfang des Programms machten eine Trennung notwendig. Die diesjährige Tagung in Stuttgart weist, gegenüber der des Vorjahres in Pymont, einen Anstieg der Teilnehmerzahl von 400 auf 700 auf. Der Vorsitzende begrüßte es besonders, daß sich auch in diesem Jahr Vertreter der ausländischen Wissenschaft eingefunden haben und dankt den Gästen aus England, Holland, der Tschechoslowakei und Österreich für ihr Erscheinen.

I. Hauptthema:

Elektronen- und Ionenleitung fester Körper.

(Leiter: P. P. Ewald, E. W. Pohl, W. Schottky.)

Zusammenfassende Vorträge.

Prof. Dr. B. Gudden, Erlangen:

„Probleme der Elektronen- und Ionenleitung in festen Körpern.“

Übersicht: Das große wissenschaftliche Interesse, das vor allem im letzten Jahrzehnt den physikalischen Problemen der festen Körper geschenkt wird, hat auch seine technische Berechtigung. Daß gerade die elektrischen Methoden, speziell die Fragen der elektrischen Leitung, herangezogen werden,

liegt daran, daß diese trotz der großen experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten immer noch den besten Zugang zum Verständnis der physikalischen Eigenschaften des festen Zustandes bieten. Dies gilt sowohl von den Metallen wie von den chemischen Verbindungen im kristallinen Zustand, die im folgenden vorwiegend behandelt werden. Die technischen Anwendungen der festen Körper, die durch diese Forschungen unmittelbar gefördert werden, sind: Glühisolatoren und Heißleiter, Photokathoden und Photoelemente, Gleichrichter und Elektrolytkondensatoren; schließlich als erstrebenswertes Ziel galvanische Elemente bei hohen Temperaturen.

Die metallischen Leiter und die Grenzflächenerscheinungen werden im folgenden nicht behandelt¹⁾.

In den Kristallen der chemischen Verbindungen gibt es sowohl Ionen- wie Elektronenleitung und zuweilen beide Leitungsarten nebeneinander. Noch komplizierter wird die Sachlage dadurch, daß es in den meisten Fällen sehr schwer ist, zwischen Ionen- und Elektronenleitung überhaupt zu unterscheiden, vor allem, wenn man bei hohen Temperaturen und mit kleinen Strömen arbeiten muß. Zur Feststellung der Ionenleitung dient die quantitative Bestimmung der durch den Strom überführten Materie, die dem Faradayschen Gesetz folgen muß. Leider ist diese Bestimmung bei festen Körpern methodisch außerordentlich schwierig. Außerdem kommen zuweilen Sekundärreaktionen mit dem Elektrodenmaterial vor, die Ionenleitung vortäuschen können. Die Größenordnung der Leitfähigkeit σ gibt keinen eindeutigen Aufschluß, obwohl im allgemeinen σ im Fall der Elektronenleitung um einige Zehnerpotenzen größer ist. Auch die Temperaturabhängigkeit von σ gibt keine Unterscheidungsmöglichkeit, da die sogenannten Halbleiter im Gegensatz zu den Metallen mit steigender Temperatur einen Anstieg der Elektronenleitfähigkeit zeigen. Das elektrische Verhalten der Kristalle läßt sich in Abhängigkeit von der Temperatur fast immer durch eine empirische Formel $\sigma = A e^{-\frac{B}{T}}$ ausdrücken. Dabei kommen Änderungen von σ mit der Temperatur vor, die sich zwischen 20 und 1500°

¹⁾ Diese Ztschr. 44, 887 [1931].