

Neuere Probleme der Elektrometallurgie (Mit besonderer Berücksichtigung des Vierjahresplanes)

Von Prof. Dr.-Ing. FRIEDRICH MÜLLER

Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der T. H. Dresden

Eingeg. 26. Februar 1938

Die eigentlichen elektrometallurgischen Verfahren (1) zerfallen in zwei große Gruppen, nämlich in die mit löslichen Anoden arbeitenden Raffinationsverfahren und in die Verfahren mit unlöslichen Anoden, bei denen das Metall aus Lösungen von Erzen oder Zwischenprodukten elektrolytisch gewonnen wird. Die Raffinationsverfahren gehen aus von einem hüttenmännisch weitgehend vorgereinigten Metall, das nun als Anodenmaterial in einer geeigneten Metallsalzlösung gegenüber einer Kathode aus reinstem Metall der elektrolytischen Auflösung unterworfen wird. Dabei verbleibt ein Teil der Verunreinigungen in der Anode, ein anderer (die unedleren Bestandteile) im Elektrolyten, und nur das zu raffinierende Hauptmetall schlägt sich — theoretisch 100% — auf der Kathode nieder. Bei den Verfahren mit unlöslichen Anoden wird das Metall in Form einer geeigneten Verbindung in Lösung gebracht und nun ebenfalls das Hauptmetall kathodisch abgeschieden. Hier erfolgt keine Metallnachlieferung von der unlöslichen Anode her, allerdings von dort aus auch keine Anreicherung von Verunreinigungen.

Elektrometallurgische Verfahren werden in wässriger Lösung und in geschmolzenen Salzen ausgeführt. Bei der Schmelzflußelektrolyse spielen allerdings die eigentlichen Raffinationsverfahren nur für Sonderzwecke eine Rolle, in der Hauptsache arbeitet man hier mit unlöslichen Anoden.

Die Elektrolyse von Metallsalzlösungen hat bekanntlich noch ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet in der Galvanotechnik gefunden, die zwar in diesem Rahmen als solche nicht behandelt werden kann, die aber natürlich in ihren wissenschaftlichen Grundlagen auf das engste mit der eigentlichen Elektrometallurgie verflochten ist.

Die große Bedeutung der elektrolytischen Verfahren allein oder in Verbindung mit hüttenmännischen Prozessen beruht auf verschiedenen Ursachen. In der Eigenart des kathodischen Reduktionsvorganges liegt die Möglichkeit zur leichteren Reindarstellung der abgeschiedenen Metalle begründet gegenüber den Verunreinigungen, die beim normalen hüttenmännischen Prozeß durch die gleichzeitig anfallenden Produkte bedingt sind. Der Reinheitsgrad spielt heute mehr als je eine außerordentliche Rolle, weil einige besonders wichtige Eigenschaften der Metalle, wie Korrosionsbeständigkeit, Verformbarkeit, Ermüdungsfestigkeit, elektrische Leitfähigkeit usw., mit dem zunehmenden Reinheitsgrad in ungewöhnlichem Maße verbessert werden. Den überraschend großen Einfluß kleiner Mengen von Verunreinigungen auf die elektrische Leitfähigkeit des Reinkupfers zeigt Abb. 1. Ein Kupfer mit mehr als 0,06% Antimon oder Arsen läßt sich nicht mehr einwandfrei walzen. Bei der Silberaffination ist gegenüber den metallurgischen Verfahren die Trennung von Tellur sehr wichtig, weil eine Beimengung von 0,01% Tellur das Silber bereits spröde macht. Reines Zink von 99,99% ist leichter walzbar, eignet sich viel besser für hochwertiges Spritzguß und für Tiefziehmessing und ist korrosionsbeständiger als ein Zink von 99,90%.

Die Möglichkeit, nicht nur die Zusammensetzung des Kathodenniederschlags, sondern auch seine Struktur durch die Variation der elektrochemischen Bedingungen zu beeinflussen, spielt ebenso wie die wirtschaftliche Gewinnungsmöglichkeit wichtiger Nebenprodukte in der Elektrometallurgie eine große Rolle, worauf noch zurückzukommen sein wird.

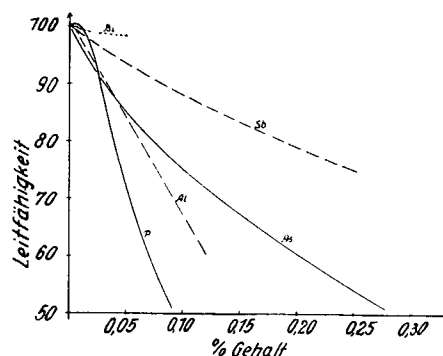


Abb. 1. Einfluß von Verunreinigungen auf die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers.

Von wesentlicher Bedeutung ist in den letzten Jahren für Deutschland das Problem geworden, metallarmen Rückständen, Zwischenprodukten und Abfällen ihren Metallgehalt elektrolytisch zu entziehen und einer erneuten Verwendung zuzuführen, eine Aufgabe, die mit rein hüttenmännischen Verfahren manchmal nicht zu lösen ist.

Tabelle 1.
Metallverbrauch in der Welt (in 1000 t.).

Jahr	Al	Pb	Cu	Zn	Sn
1900	7,3	871,3	512,7	474,8	81,6
1929	276,0	1702,7	1760,9	1440,3	183,9
1936	407,4	1579,1	1778,7	1509,7	173,0

Metallverbrauch pro Kopf (in Gramm je Person)

Jahr	Al	Pb	Cu	Zn	Sn
1900	4,0	587,6	354,8	320,2	55,0
1936	196,8	759,0	853,0	725,0	83,0

Tabelle 2.
Deutsche Produktion (in 1000 t.).

Jahr	Cu	Zn	Al
1929	—	100	33,3
1933	98 ¹⁾	51	18,9
1936	209	136	97,4

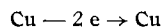
¹⁾ Ohne Raffination ausländischen Rohkupfers.

Die technisch, wirtschaftlich und wehrwirtschaftlich außerordentliche Steigerung einzelner elektrometallurgischer Verfahren in den letzten Jahren ist allgemein bekannt. Man schätzte 1935 den Energieverbrauch der elektrometallurgischen Verfahren in der Welt auf etwa 11 Milliarden kWh, von denen der weitaus überwiegende Teil auf die Schmelzflußelektrolyse, d. h. praktisch auf die Gewinnung von Aluminium und Magnesium entfällt. Tab. 1 gibt eine Übersicht über den Metallverbrauch in der Welt, Tab. 2 die Produktionssteigerung einiger Metalle in Deutschland in den letzten Jahren²⁾. Man sieht, daß sich in den letzten 3 Jahren die Erzeugung von Zink fast verdreifacht, die von Aluminium verfünffacht hat. Diese und ähnliche Zahlen

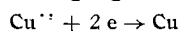
sprechen im Rahmen des Vierjahresplanes eine bedeutsame Sprache, und alle verfügbaren Kräfte müssen zur Erzielung weiterer Fortschritte auch in diesem Abschnitt im Interesse unserer Rohstoff- und Wehrfreiheit eingespannt werden.

Während große Gebiete des Metallhüttenwesens auf empirischer Grundlage aufgebaut und erst in den letzten Jahrzehnten durch eine intensivere wissenschaftliche Durchdringung sehr erfolgreich verbessert worden sind, ist die technische Elektrochemie ein Schulbeispiel für eine von jeher sehr enge Zusammenarbeit von Forschung und industrieller Auswertung, ein bedeutungsvoller Hinweis auf den Wert systematischer wissenschaftlicher Arbeit, die in selten reichem Maße technische und wirtschaftliche Früchte getragen hat und uns, wie wir hoffen, auch in Zukunft weitere Erfolge bringen soll. An einzelnen ganz wenigen Ausschnitten dieses großen Gebietes soll im folgenden ein Bild der geschilderten Zusammenhänge zu geben versucht werden.

Von den eigentlichen Raffinationsverfahren ist das älteste und in allergrößtem technischen Umfang betriebene die elektrolytische **Kupferraffination**, deren Aufgabe darin besteht, Rohanoden von 99% und z. T. noch höherem Kupfergehalt in möglichst reinste Kathoden überzuführen, wie sie vom Hauptabnehmer, der Elektrotechnik, wegen der notwendigen größten elektrischen Leitfähigkeit gefordert werden. Dieses an sich so primitiv erscheinende Verfahren, dessen elektrochemische Grundlagen in dem anodischen Vorgang

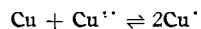


und dem kathodischen Vorgang



bestehen, hat in Wirklichkeit eine umfangreiche wissenschaftliche Durchforschung benötigt, bis der Hauptteil der auftretenden Fragen geklärt war.

Die Komplikationen bestehen in der Hauptsache erstens darin, daß selbst bei Verwendung völlig reiner Anoden die Bildung von Cuproionen auf Grund des Gleichgewichts



in den primären Verlauf der Elektrolyse störend eingreift, und zweitens darin, daß nun die Rohanoden eine Reihe von Fremdmetallen enthalten, von denen einige auf Grund ihrer Potentiallage nach dem In-Lösung-Gehen leicht in den Kathodenniederschlag gelangen können, fatalerweise gerade solche Metalle, die wie Arsen, Antimon und Wismut die Qualität des Kathodenkupfers sehr stark herabsetzen. [Übrigens wird die elektrische Leitfähigkeit auch durch einen zu großen Sauerstoffgehalt verringert, weshalb für Sonderzwecke das umgeschmolzene Kathodenkupfer durch sorgfältiges Desoxydieren und Entgasen bis auf einen Sauerstoffgehalt von höchstens etwa 0,04% gebracht wird, wodurch die elektrischen und mechanischen Eigenschaften sehr günstig beeinflußt werden (3).] Wenn man nicht wie bei den amerikanischen Konverter-Verfahren den Gehalt an diesen störenden Metallen schon bei der Herstellung der Anoden sehr weitgehend herunterdrücken kann, so besteht das Prinzip der Vermeidung der kathodischen Mitabscheidung darin, die Polarisation an der Kathode so niedrig wie möglich zu halten, um ein Abgleiten des Kathodenpotentials in die Abscheidungszone dieser Fremdmetalle möglichst zu verhindern. Da es sich hier überwiegend um Konzentrationspolarisation handelt, so lautet die Aufgabe, die Dicke des für die Verarmung an Ionen und damit für die Polarisation maßgeblichen Kathodenfilms möglichst herabzusetzen. Dazu dient u. a. die Heranziehung aller Faktoren, welche die Diffusionsgeschwindigkeit der Cupriionen aus dem Inneren der Lösung nach der Kathodenoberfläche hin erhöhen, wie z. B. Temperatursteigerung und Intensivierung der Elektrolytumlaufgeschwindigkeit. Dieses Problem spielt eine grundsätzliche Rolle bei elektrochemischen Prozessen, weil man ganz allgemein bestrebt ist, möglichst große Stromdichten anzuwenden, um in einer gegebenen Zeit die Produktion zu erhöhen und die durch den beträchtlichen Metallstock bedingten Zinsverluste in den Bädern zu verringern. Eine willkürliche Stromdichtesteigerung

wird dadurch begrenzt, daß die Energieausbeute auch infolge des hohen Spannungsabfalles in den Bädern sinkt, daß unzulässig hohe Erwärmungen eintreten und durch die gleichzeitig erforderliche Erhöhung der Zirkulationsgeschwindigkeit der aufgewirbelte Anodenschlamm das Kathodenprodukt verunreinigt. Die Klärung aller hiermit zusammenhängenden Erscheinungen hängt von der Vertiefung unserer Kenntnisse über den Mechanismus des Kathodenvorganges überhaupt ab (4), deren Erörterung hier zu weit führen würde. Für die Ausdehnung des Kathodenfilms selbst spielen die Konzentration, Dichte und Viskosität des Elektrolyten und vor allem die Umlaufgeschwindigkeit eine wesentliche Rolle. Die stärkere Verwendung rotierender Kathoden, für die sich besonders bei extrem hohen Umlaufgeschwindigkeiten — deren technischer Verwendung allerdings wenigstens bei Raffinationsverfahren noch zu große Schwierigkeiten entgegenstehen — interessante Ergebnisse erwarten lassen, werden besonders in der Richtung abnehmender Polarisationswerte und gleichmäßiger Verteilung von Elektrolytzusammensetzung und Stromdichte weitere wichtige Aufschlüsse bringen (5). Es leuchtet ein, daß bei der Kupferraffination, die nur mit geringen Klemmenspannungen von etwa 0,25 V bei den üblichen Stromdichten arbeitet, sich schon eine geringfügige Herabsetzung der Konzentrationspolarisation prozentual in einer merklichen Erhöhung der Energieausbeute auswirkt, abgesehen von einer Beeinflussung der daneben noch vorhandenen und in ihren Ursachen noch nicht völlig aufgeklärten chemischen Polarisation. Im hiesigen Institut sind in Gemeinschaft mit *Dobbins* Versuche im Gange, bei denen die Anode auf etwa 15°, die Kathode dagegen auf 85° gehalten wird, wobei man einen dem Temperaturkoeffizienten der Zelle entsprechenden Spannungsgewinn und gleichzeitig den Vorteil erzielt, daß die störende Cuproionenbildung an der Anode infolge der niedrigeren Temperatur eingeschränkt wird.

Dieser Ausschnitt zeigt nur einen Teil aus der Fülle der zu bearbeitenden Probleme, die selbst bei einem an sich so einfachen Prozeß auftreten. Es sei noch erwähnt, daß für die Rentabilität der Kupferraffination die gleichzeitige Erfassung und Verwertung der in den Anodenresten bzw. dem Anodenschlamm zurückbleibenden Edelmetalle eine ausschlaggebende Rolle spielt. Es werden auf diese Weise jährlich für rund 100 Millionen Mark Silber-, Gold- und Platinmetalle als Nebenprodukte der Kupferraffination gewonnen.

Für Deutschland spielt das elektrolytische Raffinieren des Kupfers auf Grund der Rohstofflage natürlich nicht

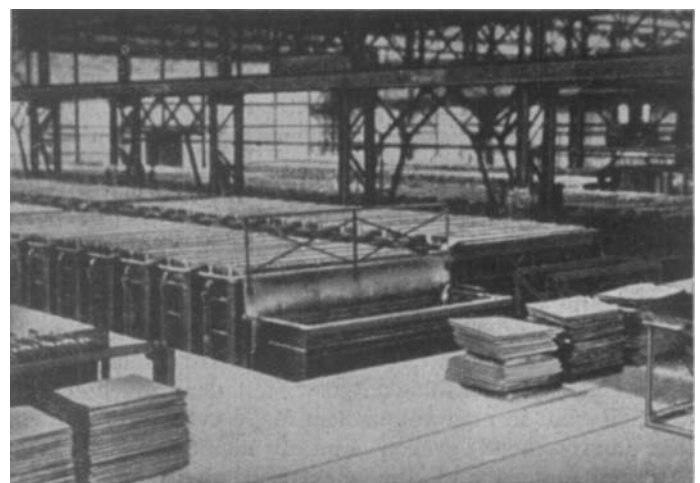


Abb. 2. Cu-Bad-Anlagen in Wilhelmsburg.

die überragende Rolle wie in dem kupferreichen Amerika, obwohl auch wir mehrere größere Anlagen zur Raffination von Roh- und Altkupfer besitzen. Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt der Badanlagen in Wilhelmsburg¹⁾. Übrigens

¹⁾ Entnommen aus *Eger*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 942 [1932].

stellt man in den Vereinigten Staaten in neuerer Zeit in größerem Umfange Kupferfolien unter Verwendung von Hartbleianoden und rotierenden Hartbleizylindern elektrolytisch nach dem Schema der Abb. 3 mit hohen Strom-

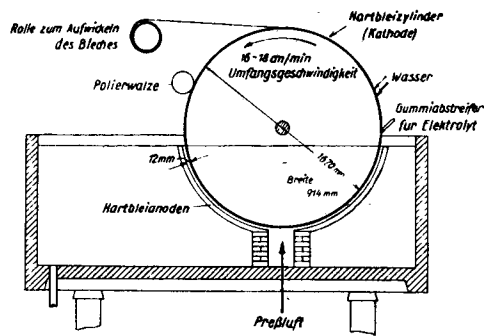


Abb. 3; Elektrolytische Herstellung von Kupferfolien.

ichten von 2000 A/m² her. Eine solche Apparatur erzeugt täglich 340 laufende m Folien von 80 cm Breite und 0,035 mm Dicke, die in einem zweiten Bade verstärkt werden können (6).

Die übrigen Raffinationsverfahren sollen hier nicht behandelt werden. Zu erwähnen wäre die Raffination von Blei (aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung) und von Nickel. Die Nickelraffination hat sich in Canada in den letzten Jahren deshalb in großem Umfange eingeführt, weil die vorhandenen Kupfer-Nickel-Erze stark platinhaltig sind und die Gewinnung des Platins als Nebenprodukt die elektrolytische Gewinnung des Nickels erst rentabel macht.

Als typisches Beispiel der mit unlöslichen Anoden arbeitenden Verfahren gilt die Kupfergewinnung aus den Erzen. In Amerika laugt man in riesigen Anlagen Kupfererze aus und unterwirft die Lösung unter Verwendung von Sonderanoden der Elektroanalyse. Abb. 4 gibt einen Begriff von der Größe der betriebenen Elektrolyse. Für Deutschland ist die Einführung bzw. der Ausbau solcher Verfahren außerordentlich wichtig für die Entkupferung von Beiz- und anderen Laugen und für die Aufarbeitung von armen Kupfererzen, Legierungsabfällen und Haldenrückständen. Die sorgfältige Durchforschung dieses Gebietes und ihre wirtschaftliche Koppelung mit metallurgischen Verfahren verdient große Beachtung. Das gleiche gilt für die elektrolytische Nickelgewinnung aus unseren schlesischen Erzlagern (7).

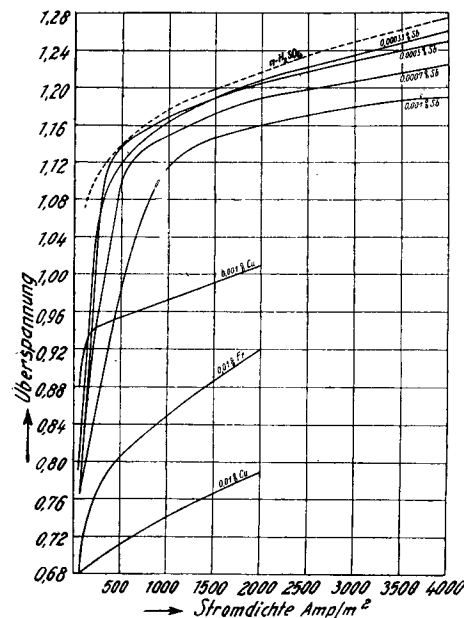


Abb. 5. Einfluß der Stromdichte und von Verunreinigungen auf die Überspannung.

Daß man aus wäßrigen schwach sauren Lösungen überhaupt kathodisch Zink abscheiden kann, das ja ein 0,77 V unedleres Normalpotential als Wasserstoff hat, beruht bekanntlich darauf, daß für die Wasserstoffabscheidung am Zink eine erhebliche Überspannung notwendig ist, daß also die Entladung der Wasserstoffionen so weit erschwert wird, daß das Zink wenigstens unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung abgeschieden werden kann. Die Aufrechterhaltung einer hohen Überspannung ist also von grundlegender Bedeutung. Die Überspannung nimmt ab mit sinkender Stromdichte, mit zunehmender Temperatur, mit der Aufräuhung der Oberfläche und vor allem mit dem zunehmenden Gehalt an Verunreinigungen. Gerade dieser letzte Punkt ist zum Ziele sehr eingehender Forschungsarbeiten gemacht worden. Abb. 5²⁾ zeigt den Einfluß der Stromdichte und einzelner Verunreinigungen auf die Höhe der Überspannung. Am störendsten wirkt in der Praxis das Kobalt, das schon in einer Menge von 1 mg/l die Stromausbeuten unerträglich herabsetzt. In amerikanischen Anlagen ist man seinerzeit erst nach langwierigen Untersuchungen darauf gekommen, daß die sinkenden Stromausbeuten auf die Anwesenheit von sehr geringen Mengen Germanium zurückzuführen waren. Wenn sich das Zink nicht glatt, sondern schwammig oder in Knospen abscheidet, so wird dadurch die Oberfläche der Kathode vergrößert, d. h. die Stromdichte erniedrigt, was ebenfalls zur Verringerung der Überspannung und damit zu Stromverlusten führt. Man setzt aus diesem Grunde dem Elektrolyten zur Erzielung glatter Niederschläge kleine Mengen von Kolloiden zu und muß die Lösung sehr

²⁾ Nach Westrip, J. chem. Soc. London **125**, 1112 [1924].

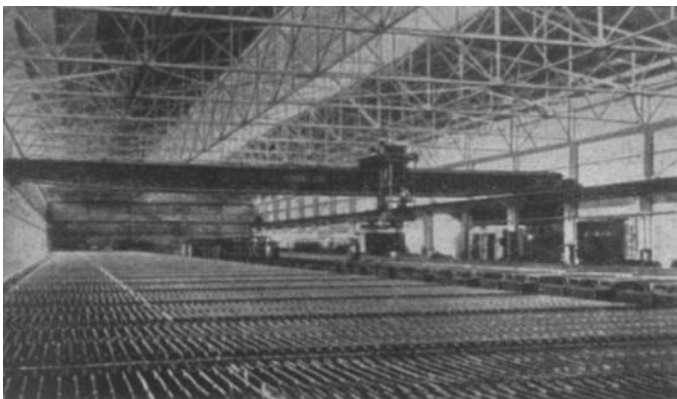


Abb. 4. Cu-Elektrolyse-Anlage in Amerika.

Ein Verfahren von größter Bedeutung für Deutschland ist die **elektrolytische Zinkgewinnung aus Erzen**. Wir haben durch das Versailler Diktat den größten Teil unserer oberschlesischen Zinkhütten verloren und mußten einen großen Teil unserer Zinkerze zur Verhüttung nach Polen geben. Die Bergwerksgesellschaft Georg von Giesche's

sorgfältig von fremden Bestandteilen reinigen. Die Anoden bestehen heute nach einem Patent von *Tainton*, der die größten amerikanischen Anlagen durchgebildet hat, aus sehr reinem Blei, dem 1% Silber zulegiert ist. Es gibt in der Zinkelektrolyse bei der Untersuchung der Überspannung ebenso wie bei der Anwendbarkeit gesteigerter Stromdichten noch verschiedene Aufgaben zu lösen (9).

Die Magdeburger Zinkhütte, deren Produktionsgang schematisch in Abb. 6 (nach Prospekt D 1 Giesche's Erben) dargestellt ist, kann bis zu 60000 t Elektrolytzink mit einem Reinheitsgrad von 99,99—99,994% produzieren. Daneben werden pro Jahr rund 80000 t 60grädige Schwefelsäure³⁾ und etwa 150 t Cadmium — ebenfalls elektrolytisch an rotierenden Scheibenkathoden — gewonnen und damit erhebliche Mengen von Devisen gespart. Wenn man weiter erfährt, daß an Nebenprodukten in dieser Anlage noch

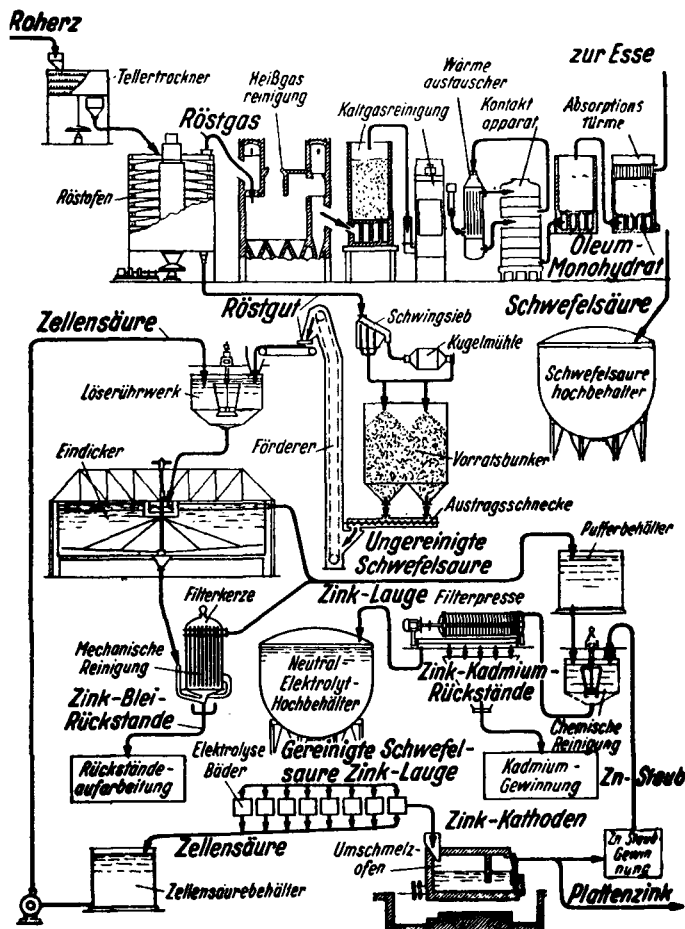


Abb. 6. Produktionsgang der Magdeburger Zinkhütte.

pro Jahr 670 t Blei, 28 t Kupfer, 50 t Arsen, 2,5 t Silber, 1,85 t Nickel und 0,75 t Co anfallen, dann kann man dieses Werk, das übrigens bei einem Energiebedarf von weniger als 3 kWh/kg Zink rund 120 Millionen kWh/Jahr verbraucht, als eine besonders vorbildliche Anlage im Rahmen unseres Vierjahresplanes bezeichnen. Die Hauptmenge des Elektrolytzinks wandert in die Messing- und Spritzgußindustrie.

Eine ganz neue Ausdehnung der Zinkelektrolyse mit unlöslichen Anoden ist die ebenfalls von *Tainton* eingeführte Verzinkung von Eisendrähnen mit Zinkerzen als Ausgangsprodukt (10), ein Verfahren, das seit Anfang 1936 in zwei Großanlagen bei Baltimore und Johnstown ausgeübt wird. In Johnstown werden unter Verwendung von silberhaltigen Bleianoden gleichzeitig 12 Drähte verzinkt, die durch ein Bad mit der enormen Stromstärke

von 40000 A und Stromdichten von 14000 A/m² laufen (Abb. 7)⁴⁾. Interessant dabei ist die Vorreinigung der Eisendrähne durch kathodisches Behandeln in einem Bad von geschmolzenem Ätznatron (11).

Schließlich sei hier noch erwähnt, daß dem reinsten Elektrolytzink ein sehr scharfer Konkurrent dadurch entstanden ist, daß der alte thermische Zinkgewinnungsprozeß insbes. durch ein Verfahren der *New Jersey Zinc Co.* in den letzten Jahren außerordentlich verbessert worden ist. Nach dem Prinzip der fraktionierten Destillation

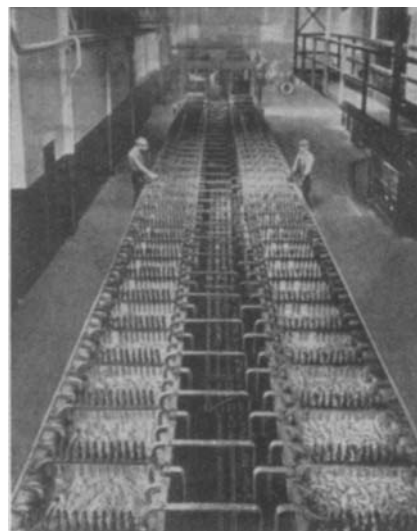


Abb. 7. Verzinkung von Eisendrähnen.

und Kondensation läßt sich unter neuartiger Verwendung von Carborundummuffeln in letzter Zeit auf diesem Wege sogar das sog. „Fünfeunerzink“ 99,999% herstellen, in Deutschland von der Feinzinkanlage der Berzelius-Metallhüttengesellschaft in Duisburg (12) und neuerdings in einer Großanlage in Oker. Der Wettstreit mit diesem Verfahren gibt der Elektrolyse, die den Vorteil der besseren Nutzbarmachung von Nebenprodukten besitzt, neuen Antrieb zu Verbesserungsmöglichkeiten.

Ein Anwendungsgebiet der Elektrometallurgie, das für Deutschland vielleicht einmal noch eine große Bedeutung erlangen kann, ist die **elektrolytische Gewinnung von sehr reinem Eisen**. Bekanntlich weist sehr reines Eisen gegenüber dem technischen Eisen ganz besondere Eigenschaften auf, insbes. ist es in reinstem Zustand so weich wie Kupfer, besitzt eine große elektrische Leitfähigkeit, eine extrem hohe magnetische Permeabilität und ist chemisch gegen Alkalien sehr beständig. Wegen seines verschwindend geringen Kohlenstoff- und Phosphorgehaltes eignet es sich besonders gut zur Herstellung hochwertiger Legierungen. Bisher hat sich in der Hauptsache aus wirtschaftlichen Gründen die Elektrolyse im großen nicht durchsetzen können. Bei Ende des Weltkrieges kamen übrigens in Deutschland 2 größere Anlagen in Betrieb, die Elektrolyteisen als Kupferersatz für die Führungsringe der Geschosse produzieren. Es ist aber durchaus möglich, daß bei weiterer Durchbildung der Verfahren die elektrolytische Herstellung für Sonderzwecke, nämlich zur Erzeugung hochwertigster Edelmehle, gerade für Deutschland eine größere Bedeutung erlangen wird.

Es sind z. B. Bestrebungen im Gange, das metallurgisch bei etwa 1000° erhaltene sog. Schwammeisen (13) elektrolytisch aufzuarbeiten, entweder, indem man es zu löslichen Anoden verarbeitet oder indem man es in Salzsäure bzw. Ferrichloridlösung auflöst und unter Verwendung unlöslicher Anoden der

³⁾ Aus den Röstgasen in sehr großen Kontakteinheiten gewonnen. Die an den unlöslichen Anoden gewonnene Schwefelsäure wird zum Lösen des Röstguts verwendet.

⁴⁾ Nach *Eger*, Metall u. Erz 34, 426 [1927].

Elektrolyse unterwirft. Man könnte dann — unter gleichzeitiger Ersparnis von Kohle und z. T. Walzarbeit — aus den Erzen hochwertige Produkte wie Edelstähle, Bleche, Rohre usw. herstellen. Auch für die Aufarbeitung armer deutscher Eisenerze und Haldenrückstände kann ein solches Verfahren von Bedeutung werden. Eine andere Möglichkeit besteht nach einem im Versuchsbetrieb erprobten Vorschlag von Kangro (14) darin, Eisenerze bei höherer Temperatur mit Chlor zu Ferrichlorid aufzuschließen und das Ferrichlorid über Ferrochlorid elektrolytisch zu einem schwammigen Eisen zu reduzieren, das unmittelbar im Elektroofen eingeschmolzen wird. Dabei wird anodisch das Chlor wieder frei und kann zum Aufschluß der Eisenerze erneut verwendet werden.

Im Prinzip ist die technische Durchführung der elektrolytischen Eisenabscheidung, die mit sehr vielen Schwierigkeiten — z. B. zu starke Wasserstoffaufnahme der Kathode, oxyd- und kohlenstoffhaltige Niederschläge, Auftreten von pittings usw. — zu kämpfen hat, gelöst. Aber auch hier sind noch viele Fragen zu klären bzw. nachzuprüfen. In Gemeinschaft mit Heuer ist im hiesigen Institut eine Arbeit im Gange, die besonders für die Verwendung des Schwammeisens verschiedene Grundlagen des Verfahrens klären soll.

Vielleicht wird auch die elektrolytische Manganergewinnung (15), die heute ebenfalls technisch möglich geworden ist, für die Aufarbeitung deutscher geringprozentiger Manganerze und Haldenrückstände noch von Bedeutung. Die elektrolytische Verarbeitung von Nickel und Kobalt wird in Deutschland in einigen Anlagen betrieben.

In den letzten Jahren ist man in den Vereinigten Staaten dazu übergegangen, in den großen Filmbetrieben aus den abfallenden Fixiersalzlösungen das Silber elektrolytisch wiederzugewinnen. Eine Anlage in New York gewinnt auf diesem Wege täglich 40 kg Silber von 99,9% Reinheit zurück (16).

Schon aus diesem kleinen Ausschnitt der wäßrigen Elektrometallurgie ist die Fülle der zu bearbeitenden Probleme und Möglichkeiten zu ersehen, wobei ganze Gebiete aus Raummangel übergangen werden mußten, wie z. B. die wichtige Herstellung und Aufarbeitung von Legierungen auf elektrolytischem Wege oder die Abscheidung seltener Metalle (17), wie Rhenium u. a. Trotz der außerordentlich großen Anzahl ausgeführter Forschungsarbeiten ist allein zur Untersuchung der kathodischen Metallabscheidung und der Polarisierung noch viel Aufklärungsarbeit zu leisten (18). Die gegenseitigen Beziehungen der hier in Frage kommenden Faktoren sind bei weitem noch nicht völlig geklärt, insbes. weil wir über die Struktur der Doppelschicht und des Kathodenfilms noch nicht genügende Kenntnisse besitzen. Der interessante Einfluß des Grundmetalles auf die Abscheidungsform, der ebenfalls von großer praktischer Bedeutung ist, soll hier nur erwähnt werden. Eine an sich ungünstige pulverige Abscheidung von Metallen bei hohen Stromdichten findet in neuer Zeit Verwendung für die Herstellung von Metallpulvern, die durch anschließendes Pressen und Sintern für Sonderzwecke weiterverarbeitet werden (19).

Die großen Verfahren der Schmelzflußelektrolyse sind entwickelt worden, weil stark elektronegative Metalle wie die Alkali- und Erdalkalimetalle i. allg. aus wäßriger Lösung nicht abzuschcheiden sind, weil der Abstand ihrer Abscheidungspotentiale von dem der Wasserstoffionen zu groß ist. Die überragendste Bedeutung auf diesem Gebiet besitzt bekanntlich die Gewinnung von Aluminium und Magnesium, beides Metalle, die bei dem stürmischen Entwicklungstempo der Leichtmetalle und ihrer Legierungen eine ganz besondere Rolle in den Bestrebungen des deutschen Vierjahresplanes spielen.

Das **Aluminium** wird seit langer Zeit durch Zersetzung einer Schmelze von Aluminiumoxyd und Kryolith

elektrolytisch gewonnen (20). Beim normalen Betrieb sammelt sich das abgeschiedene flüssige Aluminium am Boden des Bades auf der Kohleplattenkathode an, darüber befindet sich die geschmolzene und an der Oberfläche erstarrte Tonerdekryolithschmelze. Das Aluminium wird in regelmäßigen Zeitabständen entfernt, z. T. heute durch Absaugen. An den Kohleanoden wird primär Sauerstoff entladen, der mit den Elektroden Kohlenoxyd und Kohlendioxyd liefert. Abb. 8 zeigt einen Ausschnitt aus einem Ofenhaus der I.-G.-Anlage in Bitterfeld⁵⁾.



Abb. 8. Aluminiumgewinnung.
Ofenhaus der I.-G.-Anlage in Bitterfeld.

Die Erforschung der theoretischen Grundlagen der Aluminium- und überhaupt der Schmelzflußelektrolyse gestaltet sich wesentlich schwieriger und unübersichtlicher als diejenige der Elektrolyse in wäßriger Lösung, weil hier Nebenreaktionen infolge der hohen Temperaturen eine größere Rolle spielen und die experimentellen Untersuchungsmethoden auf diesem Gebiet bei weitem noch nicht so durchgebildet sind. Dazu kommt, daß die Systematik der schmelzflüssigen Systeme überhaupt noch in ihren Anfängen steckt und die Aufstellung einer einheitlichen Theorie u. a. an dem Mangel an verfügbaren thermochemischen Unterlagen für die thermodynamische Behandlung krankt. Wertvolle Ansätze dazu auf dem Gebiete der Schmelzflußelektrolyse sind auf Grund eingehender Experimentalarbeiten im hiesigen Institut von Droßbach (21) geliefert worden. Hier eröffnet sich für die Grundlagenforschung noch ein weites Betätigungsfeld, dessen Ergebnisse auch der allgemeinen Metallurgie in reichem Maße zugute kommen werden (21a), worauf hier nicht weiter eingegangen werden kann. Es sei nur erwähnt, daß die Energiebilanz der Aluminiumdarstellung stark durch die Abstrahlungswärme und den hohen Wert der Verbrennungswärme der Anoden beeinflusst wird. In neuerer Zeit ist man z. T. dazu übergegangen, die Bäder abzuschließen und die entweichenden Gase aufzufangen. Weitere Verbesserungen sind durch die Einführung der selbstbrennenden Söderberg-Elektrode (22) erzielt worden. Bei dieser (s. Abb. 9) wird in einen Aluminiumblechmantel eine plastische Elektrodenmasse eingeführt und unten durch die Wärme des Bades fortlaufend gebrannt.

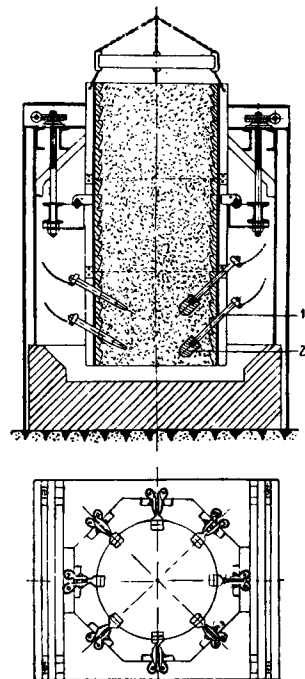


Abb. 9.
Aluminiumdarstellung
mit Söderberg-Elektroden.

⁵⁾ Nach Prior, Metall u. Erz 32, 248 [1935].

Hineingestoßene massive Eisenstangen, die die Stromzuführung besorgen, werden im Verlaufe des Abbrandes herausgenommen und weiter oben neu angebracht. Durch das Nachschieben der Elektrode nach unten und ihre Füllung von oben her ist ein kontinuierlicher Betrieb gewährleistet. Man rechnet zurzeit mit einem Energieaufwand von etwa 18 kWh/kg Aluminium und einem Elektrodenverbrauch von etwa 0,5 kg. Es gibt heute bereits Badeinheiten mit 50000 A Belastung, solche von 100000 A sind geplant.

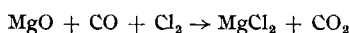
Wichtige Erfolge sind in der elektrolytischen Raffination des Aluminiums erzielt worden, die auch für die Altmetallaufarbeitung eine steigende Bedeutung erlangt.

Man arbeitet nach einem Dreischichtenprinzip (23). Ganz unten ist die flüssige aus Aluminium-Kupfer bestehende Anode angebracht, darüber als Elektrolyt ein bei etwa 750° schmelzendes Gemisch von Aluminiumfluorid, Natriumfluorid und Bariumchlorid und als oberste Schicht eine flüssige Kathode aus reinem Aluminium mit Graphitzuführung. Man ist mit diesem Verfahren heute in der Lage, ein bis zu 99,998% Reinaluminium mit ganz besonderen Eigenschaften herzustellen. Solches Aluminium besitzt eine höhere elektrische Leitfähigkeit und vor allem viel größere Korrosionsbeständigkeit. Während z. B. Aluminium von 99,5% von Salzsäure in 30 min vollkommen korrodiert wird, ist höchst gereinigtes Aluminium nach 3 h noch ganz beständig. Es liegt auf der Hand, daß diese Eigenschaften, z. B. für die Verwendung aufgespritzter Aluminiumüberzüge oder für Folien usw., von größter Bedeutung sind, und daß sich vor allem in der Legierungstechnik für dieses Reinaluminium noch außerordentliche Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

Das Aluminium ist bekanntlich insofern kein rein deutsches Metall, als der hauptsächlichste Rohstoff, der Bauxit, aus dem Auslande eingeführt werden muß, in der Hauptsache aus Ungarn, Jugoslawien, Frankreich und Niederländisch-Indien. Wenn auch diese Abhängigkeit vom Ausland devisenpolitisch gesehen insofern nicht allzusehr ins Gewicht fällt, als die Rohstoffkosten nur etwa 7% der Gesamtproduktionskosten ausmachen, so ist es doch bei einem evtl. Ausfall der ausländischen Zufuhren wesentlich, daß wir auf Grund ausgedehnter Arbeiten heute in der Lage sind, das Aluminiumoxyd aus dem in unbegrenzten Mengen vorhandenen deutschen Ton zu gewinnen und in technisch einwandfreiem Maße Aluminium aus rein deutschen Rohstoffen herzustellen. Auf die Fülle der dazu entwickelten Verfahren kann hier natürlich nicht eingegangen werden (24).

Ein rein deutsches Metall ist das zurzeit im Vordergrund des Interesses stehende **Magnesium**, dessen Weltproduktion vor 10 Jahren in der Größenordnung von 1000 t lag. Heute dürfte das Magnesiumwerk der I.-G. in Bitterfeld, der größte Erzeuger der Welt, allein pro Jahr mindestens 10000 t Magnesium elektrolytisch herstellen.

Über die industrielle Durchführung der Magnesiumelektrolyse finden sich nur wenig Einzelangaben in der Literatur (25). Im allg. verwendet man als Ausgangsmaterial vor allem Magnesiumchlorid bzw. Carnallit, ferner Carbonate, wie Magnesit und Dolomit. Große Schwierigkeiten hat die Entwässerung des Chlormagnesiums bereitet, die man umgehen kann, wenn man Magnesit brennt und das entstehende Magnesiumoxyd bei Gegenwart von Kohlenstoff oder Kohlenoxyd chloriert:



wobei man gleichzeitig das dann bei der Elektrolyse anodisch entstehende Chlor nutzbringend verwertet. Der Schmelze setzt man noch Alkalichlorid und Erdalkalichlorid zu, wodurch der Schmelzpunkt erniedrigt und die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird. Die weitere große Schwierigkeit, daß infolge unvermeidbarer Feuchtigkeit etwas Magnesiumoxyd gebildet wird, das das Zusammenfließen der kathodisch gebildeten Magnesiumkugeln erschwert, beseitigt man durch

Zusätze von Fluoridgemischen, in denen sich das Magnesiumoxyd auflöst. Die großen apparativen Schwierigkeiten bei der Durchführung des Verfahrens, die vor allem auch durch die Chlorentwicklung an der Anode bedingt sind, sind heute überwunden. Die Graphitanoden sind mit Hauben aus Steinzeug oder Porzellan umgeben, durch die das Chlor entweicht. Das an den Eisenkathoden gebildete Magnesium steigt in Tröpfchen an die Oberfläche, weil es leichter ist als die Schmelze, im Gegensatz zum Aluminium. Dort muß es sorgfältig vor der Berührung mit dem Anodenchlor geschützt werden. Eine dünne Oxydhaut verhindert die Verbrennung der Magnesiumkugeln an der Luft. Bei einer kathodischen Stromdichte von etwa 10000 Amp/m² und einer Stromausbeute von 90% braucht man für 1 kg Magnesium etwa 20 kWh.

Auch für Magnesium sind elektrolytische Raffinationsverfahren mit flüssigen Kathoden aus einer Magnesium-Blei-Legierung unter Verwendung von Elektrolyten aus Magnesiumchlorid und Natriumchlorid mit Graphitanoden durchgebildet worden. Das abgeschiedene Magnesium wird von der Legierung aufgenommen und diese nun in einem zweiten Bad als Anode verwendet, wobei als Elektrolyt Magnesiumchlorid und Chlorbarium und als Kathode reines Magnesium dienen. Dieses von der englischen Magnesium Co. eingeführte Verfahren liefert mit insgesamt etwa 18 kWh/kg Magnesium ein Metall von 99,99%!

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Aluminium und Magnesium auch elektrothermisch herzustellen. Bei Aluminium sind diese Versuche wenig erfolgversprechend, weil bei der Reduktion mit Kohle statt des reinen Aluminiums immer Aluminiumcarbid erhalten wird. Aussichtsreicher sind die Bestrebungen, durch elektrothermische Reduktion aus eisenhaltigem Ton Aluminium-Eisen-Silicium-Legierungen darzustellen (26).

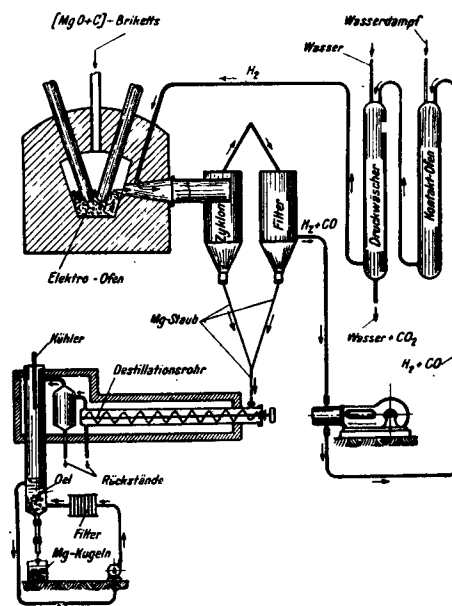
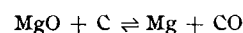


Abb. 10. Magnesiumdarstellung.

Von größtem Interesse sind die elektrothermischen Reduktionsversuche bei Magnesium. Hier ist vor allem ein sehr beachtlicher Versuchsbetrieb der Österr.-Am. Magnesit A.-G. in Radenthein in Kärnten zu erwähnen (27), bei dem in einem elektrischen Kohlegieß-Lichtbogenofen bei einer Temperatur von 2200° Briketts aus Magnesiumoxyd und Kohlenstoff augenblicklich reduziert werden, weil bei dieser Temperatur das Gleichgewicht



vollkommen nach rechts verschoben ist. Man muß nur dafür sorgen, daß dieses Gleichgewicht nach seiner Einstellung zur Vermeidung der Rückbildung stabilisiert wird, und dies wird in eleganter Weise dadurch erreicht, daß man das Reaktionsgemisch nach dem Verlassen des Ofenraumes mit gekühltem Wasserstoff schnellstens auf etwa 200° abkühlt. Die schematische Anordnung zeigt Abb. 10.

Das Magnesium scheidet sich als feinsten Staub mit den Verunreinigungen zusammen ab und wird von diesen durch Destillation getrennt. Dies geschieht in einem elektrisch beheizten Rohr, dem der Staub unter Wasserstoff durch eine Schnecke zugeführt wird. Vom Kühler aus tropft das Magnesium in eine Ölkammer, wo das Öl die noch vorhandenen staubförmigen Verunreinigungen an sich nimmt. Die entstehenden Magnesiumkugeln werden durch Zentrifugieren vom Öl befreit. Man erhält so mit etwa insgesamt 24 kWh/kg Magnesium ein sehr reines Metall von 99,97 bis 99,98%, das den Vorzug hat, absolut halogenfrei zu sein. Über die zahllosen Verbesserungsvorschläge siehe etwa *Tafel* (28).

Die überragende Bedeutung des Magnesiums liegt bekanntlich auf dem Gebiete der Legierungen, die hier natürlich nicht behandelt werden können. Auf der großen Magnesiumtagung⁹⁾ im November 1938 wurde die Fülle der bisher erzielten Erfolge und der noch zu bearbeitenden Probleme in eindringlichster Weise vor Augen geführt. Zu erwähnen sind vielleicht die neueren „Idronal“-Legierungen, die von der sog. KSS-Legierung (seewasserbeständig) ausgehend in der Richtung entwickelt worden sind, daß der Mangengehalt zum großen Teil durch Magnesium ersetzt worden ist, wodurch sich neben der wichtigen Ersparnis an Mangan eine Verbesserung der physikalischen und Korrosionseigenschaften ergeben hat (29). Zweifellos wird die Untersuchung neuer Legierungen aus höchstrefiniertem Magnesium und Aluminium noch viele neue Erkenntnisse bringen.

Gegenüber der enormen Produktion von Aluminium und Magnesium spielen die übrigen durch Schmelzflußelektrolyse gewonnenen Metalle wie Calcium, Natrium, Beryllium usw. nur eine bescheidene Rolle. Natrium wird heute in steigendem Maße durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz gewonnen, nachdem die durch den höheren Schmelzpunkt des Bades bedingten konstruktiven Schwierigkeiten überwunden sind. Der Energieverbrauch beträgt etwa 15 kWh/kg Natrium. Volumenmäßig gesehen liegt die Natriumproduktion schon höher als die des Elektrolytnickels. Das erzeugte Metall wird in den Vereinigten Staaten in 40-t-Kesselwagen auf große Strecken verfrachtet. Im Versuchsstadium befinden sich Verfahren, das Natrium durch fraktionierte Destillation des nach *Castner* elektrolitisch gewonnenen Natriumamalgams herzustellen.

Beryllium wird in kompakter Form nach *Stock-Goldschmidt* und *Siemens & Halske* (30) auf der Grundlage von Fluoridbädern und nach *Cooper* (31) aus Chloridschmelzen elektrolitisch in Form feinsten Flitters gewonnen. Die letzteren lassen sich ohne weiteres für die Herstellung von Legierungen verwenden, die für Sonderzwecke von Bedeutung sind. So lassen sich z. B. Federn aus Kupferlegierungen mit 2,25% Beryllium, die bei 260° vergütet sind, anstandslos mehrere millionenmal biegen (32). Außerdem geben diese Legierungen in der Form von Werkzeugen usw. beim Schlagen keine Funken.

Der Zweck der vorliegenden begrenzten Ausführungen war, die Bedeutung der Elektrometallurgie gerade für die deutsche Wirtschaft im Kampf für die deutsche Freiheit vor Augen zu führen und zu zeigen, wie sehr gerade auf diesem Gebiet eine exakte wissenschaftliche Forschung die unbedingte Voraussetzung für den technischen und wirtschaftlichen Erfolg ist und auch in Zukunft bleiben wird.

⁹⁾ S. Chem. Fabrik 10, 511 [1937].

Vielleicht ist es nicht überflüssig, in diesem Zusammenhang daran zu erinnern, daß mit der Steigerung der metall-erzeugenden Verfahren auch die Einschränkung der metallzerstörenden Prozesse, d. h. der Korrosionsvorgänge, Hand in Hand gehen muß, und daß das ungeheuer angewachsene Gebiet der Korrosionsforschung in der Hauptsache ebenfalls auf elektrochemischen Grundlagen ruht, deren Klärung in ihrer weiteren Auswirkung der Erhaltung wertvoller deutscher metallischer Rohstoffe zugute kommen wird.

Es kann nicht oft genug betont werden, daß neben vordringlichen Aufgaben auf dem Gebiete der Zweckforschung die sorgfältige Pflege der Grundlagenforschung auf unseren Hochschulen heute mehr als je ein lebenswichtiges Gebot der Stunde ist. Ohne Forschung keine Technik, ohne Technik keine Wirtschaft und ohne Wirtschaft keine Wehrfreiheit! [A. 20.]

Schrifttum.

- (1) Von zusammenfassenden Darstellungen des Gesamtgebietes oder von Teilgebieten aus neuerer Zeit s. etwa: *J. Billiter*, *Helv. chim. Acta* 19, Sonder-Nr. [1936]; *J. Baisch*, *Siemens-Veröffentlichungen* aus dem Gebiete der Elektrochemie 1937, 49; *F. Brenthel*, *Arch. Erzbergbau, Erzaufler.* 2, 49 [1936]; *G. Eger*, *Metall u. Erz* 28, 413 [1931]; 32, 52 [1935]; 34, 421 [1937]; *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 38, 942 [1932]; *T. Ellingham*, *Metal Ind., London* 50, 57 [1937]; *V. Engelhardt*, *Handb. d. techn. Elektrochemie* I, 1, 1930, I, 2, 1932; *C. Fink*, *Sci. Monthly* 41, 121 [1935]; *H. Fischer*, *Chem. Fabrik* 10, 284 [1937]; *Grothe*, *Metall u. Erz* 32, 33 [1935]; *G. Grube*, *diese Ztschr.* 48, 387 [1935]; *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 41, 403 [1935]; *K. Illig*, *Siemens-Veröffentlichungen* aus dem Gebiete der Elektrochemie 1937, 1; *Leichtmetallheft des Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben* 82, 83 [1934]; *G. Masing*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 42, 319 [1936]; *Fr. Müller*, *Chemiker-Ztg.* 60, 673, 697 [1936]; *G. Pistor*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 42, 434 [1936]; *W. Savelsberg*, *ebenda* 43, 474 [1937]; *V. Tafel*, *Metall u. Erz* 31, 535 [1934]; 34, 211, 239, 340, 372 [1937]; *R. Weiner*, *Chemiker-Ztg.* 61, 313 [1937]. — (2) *Metal-Ges. A. G.*, *Statistische Zusammenstellungen* 1937. — (3) *V. Tafel*, *Metall u. Erz* 34, 217 [1937]; *Vereinigte Deutsche Metallwerke*, *D. R. P.* 653 523, 1937. — (4) *Fr. Müller*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 43, 812 [1937]. — (5) *C. Fink*, *J. chem. Educat.* 12, 520 [1935]; *C. Fink u. B. Linford*, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* 72, 147 [1937]. — (6) *F. Brenthel*, *s. (1)*, S. 78, 1936. — (7) *W. Savelsberg*, *Metall u. Erz* 31, 222 [1934]; *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 43, 474 [1937]. — (8) *W. Hänig*, *Metall u. Erz* 33, 274 [1936]. — (9) *S. auch P. Röntgen*, *ebenda* 33, 465 [1936]. — (10) *G. Eger*, *ebenda* 34, 421 [1937]. — (11) *G. Breyer*, *Min. and Metallurgy* 17, 24 [1936]. — (12) *Dony-Henault*, *Rev. Métallurgie* 33, 422 [1936]; *Leitgeb*, *Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn.* 15, 955, 1088, 1148 [1936]; *Brünce*, *Engng. Min. J.* 137, 599 [1936]; *H. Matthies*, *Metall u. Erz* 33, 280 [1936]; *V. Tafel*, *ebenda* 34, 247 [1937]; *M. Bodenstein*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 43, 461 [1937]. — (13) *S. Bierbrauer*, *ebenda* 43, 469 [1937]. — (14) *Kangro u. Flügge*, *ebenda* 35, 189 [1929]. — (15) *S. C. Fink u. M. Kolodney*, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* 71, 287 [1937]; *J. Koster u. N. Shelton*, *Engng. Min. J.* 137, 510 [1936]. — (16) *G. Eger*, *Metall u. Erz* 34, 429 [1937]. — (17) *C. Fink*, *Min. and Metallurgy* 18, 22 [1937]; *Sci. Monthly* 61, 121 [1935]. — (18) *S. Fr. Müller*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 43, 812 [1937]. — (19) *Metal Ind., London* 52, 119, 126, 131 [1938]. — (20) *H. Ruderer*, *Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben* 82, 105 [1934]; *P. Prior*, *Metall u. Erz* 32, 248 [1935]; *v. Zeerleder*, *ebenda* S. 252; *H. Bohner*, *ebenda* S. 246; *A. Dederer*, *Aluminium* 17, 127 [1935]; 19, 210 [1937]. — (21) *P. Droßbach*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 42, 74, 144 [1936]; 43, 215, 891 [1937]. — (21a) *S. etwa: R. Schenck*, *ebenda* 43, 438 [1937]; *W. Savelsberg*, *ebenda* S. 474; *F. Körber*, *ebenda* S. 453; *W. Oelsen*, *ebenda* S. 530; *J. Klärning*, *ebenda* S. 540; *W. Leitgeb*, *ebenda* S. 509. — (22) *H. Ruderer*, *siehe (20)*, S. 108. — (23) *Hoopes*, *Engelhardt*, *Handb. d. Techn. Elektrochem.* III, 331, 377 [1934]; *R. Gadeau*, *Rev. Métallurgie* 32, 503 [1935]; *Aluminium* 18, 14 [1936]; *J. Koster u. N. Shelton*, *s. (15)*. — (24) *S. V. Tafel*, *Metall u. Erz* 34, 344 [1937]. — (25) *O. Kühle*, *ebenda* 32, 237 [1935]. — (26) *S. V. Tafel*, *ebenda* 34, 346 [1937]. — (27) *F. Hansgirtg*, *Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben* 82, 109 [1934]; *M. Machu*, *Metall u. Erz* 32, 565 [1935]. — (28) *V. Tafel*, *ebenda* 34, 373 [1937]. — (29) *Metal Ind., London* 52, 135, 156 [1938]. — (30) *K. Illig, M. Rosenfeld u. H. Fischer*, *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* 8, I, 42 [1929]; *Strauß*, *diese Ztschr.* 48, 749 [1935]. — (31) *Kemet Laborat. Inc.* *D. R. P.* 591 533. — (32) *L. Riche*, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* 69, 493 [1936].