

## Zur Technologie der Magnesiumherstellung

Von Dr. W. MOSCHEL, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen\*)

Am Beispiel der deutschen und amerikanischen Industrie werden Entwicklung und heutiger Stand der technisch wichtigsten Verfahren zur elektrolytischen und thermischen Gewinnung des Magnesiums beschrieben. Die wirtschaftlich erfolgreichen elektrolytischen Verfahren unterscheiden sich in der Wahl der Rohstoffe, ihrer Vorbereitung für den Einsatz in die Schmelzflußelektrolyse und die konstruktive Ausbildung der elektrolytischen Zelle. Von den thermischen Verfahren hat die silicothermische Reduktion des Dolomits besonderes technisches Interesse gefunden.

Die Welterzeugung an Aluminium liegt heute bei etwa 3 Mill. t/Jahr; Neuanlagen und Erweiterungen sind in vielen Ländern in größerem Umfang geplant oder im Ausbau. Wenn diese Entwicklung auch stark durch die Rüstungsindustrie beeinflusst worden ist, so sind andererseits die dort gestellten hohen Anforderungen der Ausbildung hochwertiger Legierungen so förderlich gewesen, daß heute ganz allgemein die Leichtmetalle und an ihrer Spitze Aluminium zu einem unentbehrlichen Werkstoff, insbes. für die Technik bewegter Massen geworden sind. Neben den hervorragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften der Aluminium-Legierungen ist vor allem ihr geringes spez. Gewicht von 2,7–2,8 ein starker Anreiz für ihre technische Verwendung. Gemessen an der Bedeutung des Aluminiums nimmt das Magnesium heute noch eine verhältnismäßig bescheidene Stellung ein. Zwar ist es mit seinem spez. Gewicht von 1,7 noch leichter als das Aluminium und als Metall sogar etwas früher als dieses dargestellt worden, seine chemischen und kristallographischen Eigenschaften setzten jedoch seiner technischen Herstellung und Verarbeitung wesentlich größere Schwierigkeiten entgegen. Erst nach dem ersten Weltkrieg fand die Technik Wege, das Magnesium und seine Legierungen als metallischen Werkstoff einzuführen. Es ist das unbestreitbare Verdienst der deutschen Industrie, die grundlegenden Voraussetzungen hierfür geschaffen zu haben. Die unter Führung von G. Pistor\*\*) in dem Bitterfelder Arbeitskreis der früheren I.G.-Farbenindustrie A.G. geleistete Entwicklungsarbeit hat die Einführung hochwertiger Magnesium-Legierungen in die Technik ermöglicht. Gleichzeitig wurde damit ein neuer und interessanter Zweig der Technologie der Leichtmetall-Legierungen erschlossen (vgl. z. B. das Gemeinschaftswerk „Magnesium und seine Legierungen“<sup>1)</sup>). Auch für die technischen Herstellungsverfahren sind von der deutschen Industrie, vor allem von dem Bitterfelder Arbeitskreis die Voraussetzungen entwickelt und in eine Reihe anderer Länder übertragen worden.

In USA ist die Dow Chemical Co.<sup>2)</sup>, gestützt auf günstige Rohstoff- und Energiequellen, seit dem ersten Weltkriege das führende Unternehmen, wenngleich im Zuge der sprunghaften Entwicklung während des letzten Krieges eine Reihe neuer, meist staatlich finanzierter Magnesium-Anlagen entstanden sind.

Entwicklung und Stand der technischen Magnesium-Herstellung lassen sich am besten an Hand der mit Ende dieses Krieges stillgelegten deutschen und der heute führenden amerikanischen Magnesium-Industrie erläutern, wobei jedoch auch auf die Entwicklung in andern Ländern hingewiesen werden soll, soweit sie technologisch von Interesse ist.

Aus der Vorgeschichte seien nur die Arbeiten kurz erwähnt, die für die Technik später von Bedeutung geworden sind<sup>3)</sup>. Nachdem Davy 1808 erstmalig Magnesium durch Elektrolyse von feuchtem Magnesiumsulfat an einer Quecksilber-Kathode dargestellt hatte<sup>4)</sup>, reduzierte 1828 Bussy wasserfreies Magnesiumchlorid mit Kalium-Dämpfen<sup>5)</sup>. Das wasserfreie  $MgCl_2$  hatte er durch Umsetzung von  $MgO$  mit Chlor bei Gegenwart von Kohle gewonnen, eine Methode, die vorher Oersted beschrieben hatte. 1852 stellte R. Bunsen<sup>6)</sup> Magnesium her durch Elektrolyse von geschmolzenem  $MgCl_2$ , das er nach Angaben von Liebig durch Zusammenschmelzen von  $MgCl_2$ -Hydrat mit  $NH_4Cl$  gewonnen hatte. Seine Stromausbeute gibt er mit 60% an.

Die chemische Reduktion verfolgte man in Frankreich, wo St. Claire Deville und Caron 1857 die erste, allerdings sehr kleine Produktion betrieben, in der sie  $MgCl_2$  mit Natrium reduzierten<sup>7)</sup>. Nach dem Verfahren von Bunsen wurde in Deutschland von Graetz<sup>8)</sup> die technische Herstellung aufgenommen, 1886 begann die Aluminium-Magnesium-Fabrik Hemelingen die erste industrielle Erzeugung durch Elektrolyse von geschmolzenem Carnallit ( $MgCl_2 \cdot KCl$ ), die einige Jahre später in größerem Maßstabe von der Chemischen Fabrik Griesheim Elektron in ihrem Werk Bitterfeld durchgeführt wurde. Erst nach dem ersten Weltkriege wurde Magnesium in USA durch Dow elektrolytisch hergestellt; bald folgten in andern Ländern kleinere Einheiten, nachdem sich das elektrolytische Verfahren dem vorher in Frankreich und England betriebenen thermischen Reduktionsverfahren als wirtschaftlich überlegen erwiesen hatte.

### Rohstoffe für die Magnesium-Herstellung

In Tabelle 1 findet sich eine Zusammenstellung der Rohstoffe, die für die technische Gewinnung des Magnesiums in Frage kommen bzw. herangezogen wurden.

a) Silicate	(Serpentin, Olivin usw.)
b) Magnesit	(Magnesiumkarbonat)
c) Dolomit	(Magnesium-Calcium-Carbonat)
d) Brucit	(Magnesiumhydroxyd)
e) Kieserit	(Magnesiumsulfat)
f) Carnallit	(Magnesium-Kaliumchlorid)
g) Endlaugen	der Carnallitverarbeitung auf Chlorkalium
h) Meerwasser	
i) natürliche Salzsolen	

Tabelle 1

Magnesiumhaltige Rohstoffe

Das Magnesium ist in der Natur weit verbreitet. Bekannt sind seine silicatischen Verbindungen als wesentliche Bestandteile vieler Mineralien (Serpentin, Olivin, Hornblende, Asbest, Talk), sein Carbonat als Magnesit und Dolomit. Als Salz findet sich das Magnesium in den natürlichen Kalisalzlagern, in Deutschland bes. als Carnallit ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ ) und als Kieserit ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ). Sehr große Mengen Magnesium-Salze enthält das Meerwasser, daneben spielen natürliche Salzsolen, vor allem in USA,

\*) Vorgetr. in Hannover am 14. 12. 1950 und in Braunschweig am 15. 12. 1950 vor den dortigen Ortsgruppen der GDCh.

\*\*) G. Pistor hat als erster (1908) die Verwendung von hochprozentigen Mg-Legierungen als metallische Werkstoffe vorgeschlagen. A. P. 965 485 (1909) Chem. Fabrik Griesheim Elektron (Erf. G. Pistor u. P. Rakowicz).

<sup>1)</sup> Herausg. A. Beck, Verlag Springer, Berlin 1939.

<sup>2)</sup> H. H. Dow, Ind. Engng. Chem. 22, 113 [1930]; J. A. Gann, ebenda, S. 694.

<sup>3)</sup> Näheres s. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie Syst. Nr. 27: Magnesium, Teil A-Lief. 1, S. 121 [1937].

<sup>4)</sup> Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1, 333 [1808].

<sup>5)</sup> J. Pharm. Sci. accers. 15, 30 [1829].

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. 82, 137 [1852].

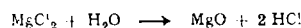
<sup>7)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 44, 394 [1857].

<sup>8)</sup> DRP. 26962 (1883).

eine große Rolle. Eine oxydische Verbindung ist der in Nevada (USA) größere Ablagerungen bildende Brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

Die silicatischen Verbindungen haben bisher wegen ihrer schwierigen Aufarbeitung zu geeigneten Vorprodukten für die Magnesium-Gewinnung keine wesentliche Rolle gespielt; nur der Olivin ist in USA während des Krieges in kleinem Umfange verwandt worden. Auch der Brucit, der praktisch reines kristallisiertes Magnesiumhydroxyd ist, hat wegen seiner geringen Reaktionsfähigkeit und wohl vor allem wegen seiner transportungünstigen Lage bisher keine technische Verwendung gefunden<sup>9</sup>). Die Aufarbeitung der Sulfate, insbes. des Kieserits, durch Reduktion zu  $\text{MgO}$  unter  $\text{SO}_2$ -Gewinnung ist zwar technisch möglich, schien jedoch bisher keinen wirtschaftlichen Anreiz zu bieten. Die übrigen in Tabelle 1 verzeichneten Rohstoffe haben wechselnde Bedeutung bei der technischen Magnesium-Gewinnung.

Von allen Verbindungen des Magnesiums ist das Chlorid für die elektrolytische Zerlegung am geeignetsten. Seine Gewinnung in einer für die Schmelzflußelektrolyse brauchbaren Form ist viele Jahre hindurch von zahlreichen Forschern bearbeitet worden. Die Zersetzung des Magnesiumchlorids mit Wasser bei erhöhter Temperatur nach:



zu Oxyd und Salzsäure, bereitet einer vollständigen Entwässerung des aus vielen Rohstoffen leicht zu gewinnenden Hydrates erhebliche Schwierigkeiten. Die hydrolytische Spaltung des  $\text{MgCl}_2$  wird in Gegenwart von Alkalichloriden infolge einer Doppelsalzbildung ganz wesentlich herabgesetzt. Außerdem erleichtert der Zusatz von  $\text{KCl}$  die Durchführung der Elektrolyse des geschmolzenen  $\text{MgCl}_2$ <sup>10</sup>).

### Carnallit:

F. Fischer<sup>11</sup>) schlug 1882 vor, den in den deutschen Kalisalz-Lagern reichlich vorkommenden Carnallit als Ausgangsmaterial für die Elektrolyse zu verwenden. F. Oettel<sup>12</sup>) untersuchte den Einfluß von Verunreinigungen wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}$  und  $\text{SO}_4$  auf die Elektrolyse. Damit war die Grundlage gegeben für die industrielle Magnesium-Gewinnung, die von der Aluminium-Magnesium-Fabrik Hemelingen durch Elektrolyse des geschmolzenen Carnallits in Deutschland aufgenommen wurde. Der Carnallit kommt in der Natur mit 6 Mol Kristallwasser vor und läßt sich verhältnismäßig einfach in kontinuierlicher Arbeitsweise (Trocknen in Drehrohröfen und nachfolgendes Einschmelzen in eisernen Kesseln) entwässern. In der Elektrolyse wird nur das Magnesiumchlorid des Carnallits verbraucht. Man mußte also entweder diskontinuierlich arbeiten und jeweils die Restschmelze verwerfen — das tat man zu Anfang — oder das  $\text{KCl}$  laufend entfernen, das mit zunehmender Verarmung des Elektrolyten an  $\text{MgCl}_2$  an der Oberfläche in dicken Krusten auskristallisiert. Dies erforderte jedoch viel unangenehme Handarbeit am heißen Ofen und eine so geräumige Elektrodenanordnung, daß Zellenspannung und Energieverbrauch, zumal auch die Stromausbeute nur bei etwa 60 bis 65% lag, ungünstig beeinflusst wurden. Die von der Elektrolyse gestellten Reinheitsansprüche verteuerten zudem den Rohstoffeinsatz wesentlich. Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, die in Bitterfeld dieses Verfahren in größeren Einheiten viele Jahre ausübte, rechnete mit einem Energieverbrauch von 35 kWh/kg Magnesium und Herstellungskosten, die beinahe das Doppelte von denen des Aluminiums waren. Sie ging deshalb später auf ein anderes Verfahren über.

Die Elektrolyse von geschmolzenem Carnallit wurde in den Jahren vor dem letzten Weltkrieg von der Kaliindustrie (Wintershall A.G.) in Heringen wesentlich verbessert. Die Erneuerung des Elektrolyten wurde durch Abziehen in flüssiger Form vereinfacht, der Energieverbrauch konnte auf 22–25 kWh/kg Mg gesenkt werden.

Der Carnallit kommt in den deutschen Kalilagern zwar in reichlicher Menge, in anderen Ländern mit Ausnahme von Rußland, wo das Verfahren wohl auch heute noch ausgeübt wird, aber nur selten vor. P. Camescasse<sup>13</sup>) hat vorgeschlagen, die  $\text{KCl}$ -reiche Restschmelze mit Hilfe von  $\text{MgCl}_2$ -Hydrat auf künstlichen Carnallit zu verarbeiten, der durch Kri-

stallisation gereinigt wird. Wichtiger sind jedoch die Verfahren geworden, das  $\text{MgCl}_2$ -Hydrat selbst so weit zu entwässern, daß es in die Elektrolyse eingetragen werden kann. A. C. Jessup<sup>14</sup>) schlug vor, einen Teil des an  $\text{MgCl}_2$  verarmten Elektrolyten mit teilweise entwässertem Hydrat zu versetzen und nach einer Vorelektrolyse in die Elektrolyse selbst zurückzugeben. Der Vorschlag ist von der Soc. de Prod. Chim. des Terres Rares<sup>15</sup>) in einer Anlage in Sardinien praktisch ausgeführt worden. Diese Anlage ist wegen zu hohen Energieverbrauches wieder stillgelegt worden, der Gedanke Jessups scheint jedoch in der weiteren Entwicklung des Dow-Verfahrens wieder aufgegriffen worden zu sein<sup>16</sup>).

### $\text{MgCl}_2$ -Hydrat

Die direkte Entwässerung des  $\text{MgCl}_2$ -Hydrates, das aus den verschiedensten Rohstoffquellen als  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  leicht gewonnen werden kann, läßt sich bis zum Dihydrat verhältnismäßig einfach durchführen<sup>17</sup>). Eine fast vollständige Entwässerung ist nach Liebig durch Zusammenschmelzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  möglich, hat sich aber wirtsch. nicht durchgesetzt. Technische Bedeutung hat nur die Trocknung in Gegenwart gasförmiger Salzsäure erhalten, die der hydrolytischen Spaltung entgegenwirkt. In Deutschland fielen bei der Verarbeitung von Carnallit auf  $\text{KCl}$  die sog. „Endlaugen“ mit ca. 25%  $\text{MgCl}_2$  an, aus denen sich durch Auskristallisieren ohne Schwierigkeit  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gewinnen ließ. Die Chem. Fabr. Griesheim-Elektron hat während des ersten Weltkrieges ein Verfahren zur Trocknung mit gasförmiger  $\text{HCl}$  technisch durchgeführt<sup>18</sup>), später aber wegen der apparativen Schwierigkeiten und hohen Kosten wieder verlassen. Von Bedeutung war das Salzsäure-Trocknungsverfahren lange Zeit in der amerikanischen Magnesium-Industrie. Die erste Rohstoffquelle der Dow Chemical Co waren die bei Midland aus der Tiefe geförderten natürlichen Salzsolen, die etwa 14%  $\text{NaCl}$ , 9%  $\text{CaCl}_2$ , 3%  $\text{MgCl}_2$  neben 0,15%  $\text{Br}_2$  enthalten. Die Aufarbeitung dieser sog. „brines“ gibt schematisch Bild 1 wieder.

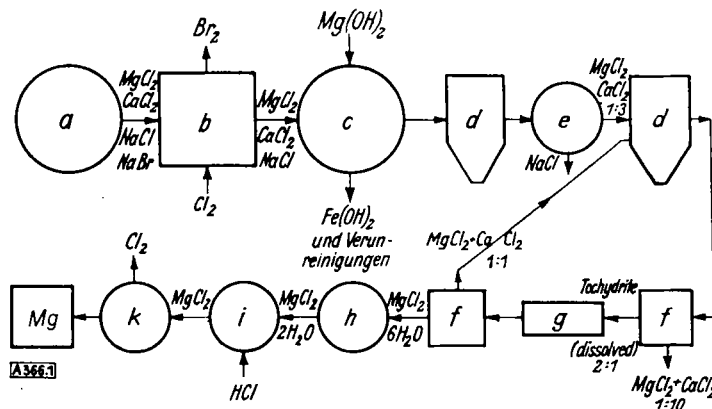


Bild 1. Verfahren der Dow Chemical Co.<sup>19</sup>)  
a = Solebehälter, b = Brom-Anlage, c = Sedimentation, d = Eindampfer, e = Rotationsfilter, f = Filtration, g = Kristallisation, h = Lufttrockner, i = Salzsäure-Trockner, k = Elektrolysezelle

Nach Gewinnung des Broms (mittels Chlor und Wasserdampf) wird durch Eindampfen  $\text{NaCl}$  ausgeschieden. Aus der Mutterlauge fällt bei weiterem Einengen, verbunden mit fraktionierter Kristallisation, das Doppelsalz Taehydrat ( $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) an, aus dem durch Zersetzung mit heißem Wasser  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gewonnen wird. Die anfallenden Mutterlaugen werden teils auf  $\text{CaCl}_2$  verarbeitet, teils in den Prozeß zurückgeführt. Das Hexahydrat wird im Kristallwasser geschmolzen und auf einer Kühlwalze zum Erstarren gebracht, die dabei anfallenden Schuppen werden sodann in großen Etagenöfen — ähnlich den mechanischen Kiesröstöfen — im Gegenstrom mit heißer Luft bis etwa zur Stufe des Dihydrates getrocknet. Die weitere Entwässerung wird im Drehrohrföfen im Salzsäurestrom durchgeführt<sup>18</sup>). Lange Zeit hat Dow bis zu  $\frac{1}{2}$ -1 Mol Wassergehalt getrocknet, dieses Produkt direkt der Schmelzflußelektrolyse zugesetzt und dabei bewußt geringere Stromausbeute und starken Anodenverschleiß in Kauf genommen.

<sup>14</sup>) F. P. 696 218 (1930).

<sup>15</sup>) F. P. 736 415 (1931).

<sup>16</sup>) S. E. v. Pannell: Magnesium, London 1948, S. 23.

<sup>17</sup>) DRP. 383 536, Griesheim Elektron (G. Pistor u. Ph. Siedler); Dow Chemical Co., Ind. Eng. Chem. News 19, 1193 [1941] u. A. P. 1 389 546, 1 557 600; DRP. 510 84, Solvay & Co.

<sup>18</sup>) DRP. 389 510, Griesheim Elektron (Ph. Siedler).

<sup>19</sup>) J. A. Gann, Ind. Engng. Chem. 22, 694 [1930].

<sup>9</sup>) Ind. Engng. Chem. 28, 384 [1936].

<sup>10</sup>) A. Matthiesen, Quart. J. chem. Soc. 8, 107 [1856].

<sup>11</sup>) Dinglers polytechn. J. 246, 28 [1882]; 256, 29 [1885].

<sup>12</sup>) Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 2, 394 [1895/96].

<sup>13</sup>) F. P. 693 387 (1930), The Magnesium Production Comp.

Bei der gewaltigen Ausweitung der amerikanischen Magnesium-Erzeugung im letzten Kriege ist das Verfahren modifiziert worden (Bild 2)<sup>16)</sup>.

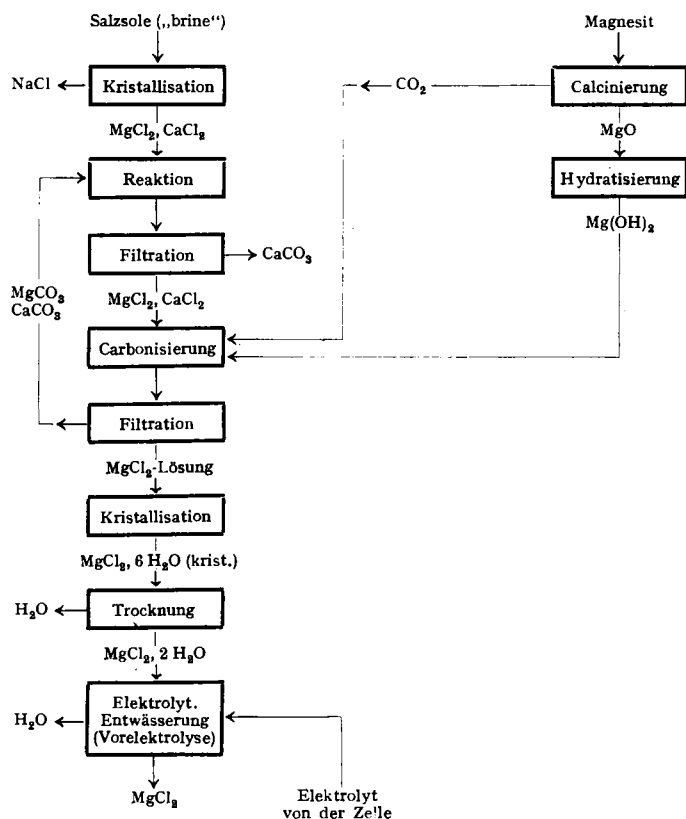


Bild 2. Neues Verfahren der Dow Chemical Co.<sup>16)</sup>

Als Rohstoff werden die erwähnten „brines“ und Magnesit genommen. Nach Abtrennung des NaCl wird die CaCl<sub>2</sub>- und MgCl<sub>2</sub>-Lösung mit Mg(OH)<sub>2</sub> (durch Brennen und Hydratisieren von Magnesit gewonnen) versetzt und mit CO<sub>2</sub> behandelt. Bei dieser Reaktion (CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> + Mg(OH)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> → 2 MgCl<sub>2</sub> + CaCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O) fällt CaCO<sub>3</sub> aus; durch Einengen der filtrierten Lösung und Kristallisieren wird MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O erhalten, das zum Dihydrat getrocknet wird. Die weitere Entwässerung führt Dow nun nicht mehr mit HCl durch, sondern gibt das Dihydrat einem Teil des verarmten Elektrolyten zu und entwässert das entstehende Doppelsalz KCl, MgCl<sub>2</sub> in einer besonderen Zelle unter Einschaltung einer Vorelektrolyse vor Rückgabe in die Elektrolyse (vgl. <sup>14)</sup>).

## Seewasser

Technologisch sehr interessant ist die Magnesium-Gewinnung aus Seewasser, die in zwei großen Anlagen, in Freeport und Velasco (Texas) mit zusammen etwa 50000 t (rund 1/5 der amerikanischen Kriegserzeugung) von der Dow Chemical Co. durchgeführt wurde<sup>20)</sup>.

Das Seewasser enthält nur 0,14% Mg in Form von MgCl<sub>2</sub>, das mit Kalk- oder Dolomithydrat als Magnesiumhydroxyd ausgefällt werden kann. Die Gewinnung von Magnesia aus Seewasser war früher schon von der Marine Chemical Co.<sup>21)</sup> in Californien in kleinem Umfange betrieben worden. Während des Krieges wurde das Verfahren in England von der British Periclas Ltd. in Hattlepool durchgeführt<sup>22)</sup>. Ebenso hat die I.G.-Farbenindustrie A.G. für Lettmetall A/S in Norwegen eine größere Anlage errichtet, die vor kurzem teilweise in Betrieb gekommen sein soll. Für eine Großproduktion war natürlich die Bewältigung riesiger Wassermengen (Vorreinigen, Fällern, Eindicken und Filtern) ein technisches Problem. Bild 3 gibt das Fließschema des von Dow in Freeport ausgeübten Verfahrens wieder (vgl. Killeffer<sup>20)</sup>).

Zur Fällung benutzt Dow Austernschalen (praktisch reines CaCO<sub>3</sub>). Sie werden in großen Drehrohren calciniert und kontinuierlich in danach geschalteten Löschtrömmeln in Kalkmilch übergeführt, mit der nach Passieren eines Dorr-Eindickers das vorgereinigte Seewasser versetzt wird. Das gefällte Mg(OH)<sub>2</sub> wird wiederum über Dorr-Eindicker einer Vakuumfilterstation (Blattfilter, System Moore) zugeführt, der Filterkuchen mit Salzsäure in gummierten Behältern neutralisiert. Die

MgCl<sub>2</sub>-haltige Lösung wird sodann in einer Zerstäubungskammer mit direkter Gasbeheizung so weit eingedickt, daß NaCl ausgeschieden und abfiltriert werden kann. Die konzentrierte MgCl<sub>2</sub>-Lösung wird wie oben in Etagenöfen zu Dihydrat getrocknet, das in die Entwässerungszelle eingeführt wird. Bild 4 vermittelt einen Eindruck von den Größen der verwendeten Dorr-Eindicker (50–60 m Durchm.), vgl. Killeffer und Kirkpatrick<sup>20)</sup>.

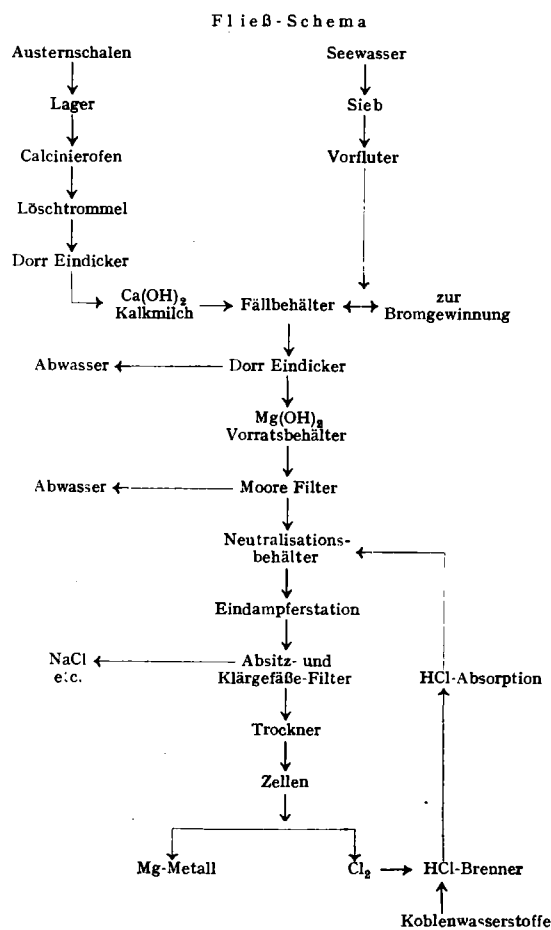
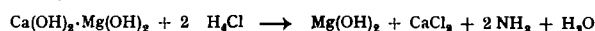


Bild 3. Gewinnung von Magnesium aus Seewasser (Dow Chemical Co.)

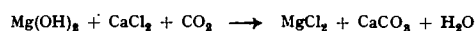


Bild 4. Dorr-Eindicker der Magnesium-Anlage in Freeport

Bei den im Kriege in USA gebauten Magnesiumanlagen ist die Kombination der MgCl<sub>2</sub>-Gewinnung mit dem Ammoniak-Soda-Prozeß interessant<sup>23)</sup>. Führt man in diesem Prozeß, bei dem bekanntlich die Wiedergewinnung des NH<sub>3</sub> aus der NH<sub>4</sub>Cl-Lösung durch Kalkhydrat erfolgt, an dessen Stelle Dolomithydrat ein, so erhält man nach:



eine Aufschlammung von Magnesiumhydroxyd in Calciumchlorid-Lösung. Durch Carbonisieren erhält man:



<sup>20)</sup> Killeffer, Ind. Engng. Chem. News 19, 1189 [1941]; Kirkpatrick, Chem. Metallurg. Engng. (Nov.) 76–84 [1941]; Barth, Erzmetall 1, 87 [1948]; Thorp u. a., Ind. Chemist, (Dec.) 557 [1949].  
<sup>21)</sup> Manning, Chem. Metallurg. Engng. 43, 116 [1936]; 45, 481 [1938]; Chesny, Ind. Engng. Chem. 28, 383 [1941].  
<sup>22)</sup> Stahl u. Eisen 70, 144 [1950].

<sup>23)</sup> E. P. 301751, DRP. 553138, Kali-Chemie; F. P. 700455, Soc. de Prod. Chim. Des Terres Rares; A. P. 1156662, Bradburn; F. P. 532420, 532449, 537531, Clerc.

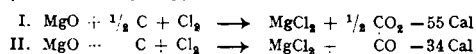
Calciumcarbonat, das von der  $MgCl_2$ -Lösung abgetrennt werden kann. Aus dieser erhält man durch Eindampfen  $MgCl_2$ -Hydrat, das in der beschriebenen Weise weiterverarbeitet wird. Ganz analog kann man auch die beim normalen Ammoniak-Soda-Prozess anfallende  $CaCl_2$ -Abfallauge mit Dolomithydrat und  $CO_2$  umsetzen:  $Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 + CaCl_2 + 2 CO_2 \rightarrow MgCl_2 + 2 CaCO_3 + 2 H_2O$  und auch auf diese Weise  $MgCl_2$ -Lösung gewinnen.

Beide Wege sind in recht großem Umfange von den großen Sodafabriken, Diamond Alkali Co. und Mathieson Alkali-Works, für die Magnesium-Gewinnung beschritten worden<sup>24)</sup>.

### Wasserfreies Magnesiumchlorid:

Die bisher erwähnten Verfahren beruhen auf der Verwendung eines mehr oder weniger getrockneten  $MgCl_2$ -Hydrates. Zur Erzielung optimaler Bedingungen in der Schmelzflußelektrolyse sollte das Magnesiumchlorid möglichst frei von allen störenden Verunreinigungen, vor allem Wasser (auch als Hydroxyl-Gruppen) und Oxyd sein. Die I.G. Bitterfeld griff die schon von Oersted beschriebene Umsetzung von  $MgO$  und Kohle mit  $Cl_2$  auf, um auf direktem Wege zu völlig wasserfreiem  $MgCl_2$  zu kommen. Als Rohstoff stand Magnesit aus Österreich, Griechenland, Indien und USA zur Verfügung.

Das Gleichgewicht der Reaktion  $MgO + Cl_2 \rightleftharpoons MgCl_2 + \frac{1}{2} O_2$ , das von Haber<sup>25)</sup> und Moldenhauer<sup>26)</sup> genauer untersucht worden ist, verschiebt sich mit steigender Temperatur nach der linken Seite, d. h. der Oxydbildung. Bei Gegenwart von Kohle finden folgende Reaktionen statt:



Mit zunehmender Temperatur verläuft die Umsetzung bevorzugt nach Reaktion II. In beiden Fällen ist die Reaktion so stark exotherm, daß die Aufrechterhaltung der erforderlichen Reaktionstemperatur durch den Prozeß selbst möglich sein mußte. Die richtige Steuerung der Wärmeverhältnisse bei hoher Raumzeitausbeute war eine der Hauptschwierigkeiten bei der technischen Durchführung. Steigt die Temperatur bei der Chlorierung über die Temperatur des Schmelzpunktes des wasserfreien Chlormagnesiums ( $712^\circ C$ ), so tritt vorzeitiges Schmelzen oder Sintern des Reaktionsgutes ein und man erhält ein stark mit  $MgO$  verunreinigtes Produkt. Bleibt man, wie es in den Patenten der

A/S de Norske Saltverker<sup>27)</sup> vorgeschlagen wird, durch Wärmeabführung unterhalb dieser Temperatur, so reicht auch bei dauernder Bewegung des Gutes die Geschwindigkeit der Umsetzung und ihre Vollständigkeit für technische Zwecke keineswegs aus.

Der Verf. konnte zeigen, daß die Mißerfolge früherer Bearbeiter auf einer unzureichenden Trennung von Reaktionsgut und Endprodukt beruhten<sup>28)</sup> (Bild 5).

Ordnet man das Reaktionsgemisch aus stückigem gebranntem Magnesit und Kohle in einem auf etwa  $800^\circ C$  beheizten Porzellanrohr auf einer flüssigkeitsdurchlässigen Unterlage, z. B. einer Lochplatte aus Porzellan an und leitet von unten Chlor ein, so läßt sich in dem unter der Lochplatte befindlichen Tiegel schön kristallisiertes Magnesiumchlorid, völlig wasser- und oxydfrei, gewinnen.

In größeren Aggregaten verlief die Reaktion in dieser Form für technische

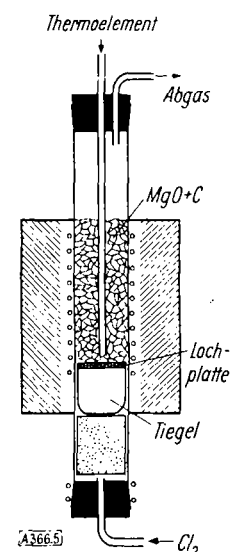


Bild 5. Versuchsanordnung für die Herstellung von wasserfreiem  $MgCl_2$  (W. Moschel, I.G. Farbenind. Bitterfeld)

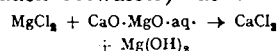
Zwecke mit zu geringer Raumzeitausbeute; der Feststoff mußte dem gasförmigen Chlor mit sehr viel größerer Oberfläche angeboten werden. Dies ließ sich durch die Herstellung von Formlingen erzielen<sup>29)</sup>, in denen dem fein gemahlene

gebrannten Magnesit Sägemehl oder Torf zugesetzt war, die bei der nachfolgenden Verkokung neben sehr reaktionsfähigem Kohlenstoff eine hohe Porosität lieferten; ein Zusatz von  $MgCl_2$ -Lösung sorgte unter Sorelzement-Bildung für die nötige Festigkeit. Die Chlorierung solcher Formlinge verlief jedoch unter so heftiger Temperatursteigerung, daß die Masse zusammensinterte, weit ehe die Umsetzung beendet war. Durch Zugabe von  $Mg$ -Carbonat ließ sich ein endothermer Vorgang einschalten:  $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 + 24 \text{ Cal}$ , so daß mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit eine etwa 90proz. Umsetzung erreicht werden konnte, ohne daß der Schmelzpunkt des  $MgCl_2$  erreicht wird.

Ein für die Elektrolyse brauchbares Material wurde erhalten, als die derart vorchlorierten Formlinge über einer elektrisch beheizten, aus Kohlekörpern bestehenden „Rieselschicht“ im Gegenstrom von konzentriertem Chlor abgeschmolzen und hierbei restlos aufchloriert und von allen störenden Verunreinigungen befreit werden konnten<sup>30)</sup> (Bild 6).

Die weitere Entwicklung<sup>31)</sup> führte zu einer kontinuierlich arbeitenden Kombination der beiden Chlorierungsstufen. Durch sorgfältige Abstimmung der Reaktionsmischung wurde einmal die mit der Temperatur steigende Reaktionsgeschwindigkeit und zum andern die ganze Wärmetönung zum Schmelzen des entstandenen Magnesiumchlorids ausgenutzt, das am Boden des Chlorierofens völlig oxyd- und wasserfrei abgestochen werden konnte. Der hierfür entwickelte „Chlorierofen“ (Bild 7) ist in zahlreichen Einheiten für Tagesleistungen von je bis zu 20 t in Deutschland, England, Frankreich und USA gebaut worden und zu einem Standardtyp für die Herstellung von wasserfreien Chloriden, deren Schmelzpunkt ein solches Verfahren ermöglicht, geworden.

Künstlich kann Magnesiumoxyd erhalten werden, wenn z. B. gebrannter Dolomit mit der bei der Carnallit-Verarbeitung anfallenden „Endlaug“ oder auch andern  $MgCl_2$ -haltigen Lösungen (auch Seewasser) nach:



umgesetzt und das ausgefällte Hydroxyd calciniert wird. Derartiges Magnesiumoxyd zeigte eine wesentlich bessere Reaktionsfähigkeit bei der Chlorierung als natürlicher Magnesit. Daher konnte zur Dämpfung der Reaktionswärme hier an Stelle von  $Mg$ -Carbonat zusätzlich  $MgCl_2$ -Hydrat der Mischung zugesetzt werden, das in der oberen Zone des Chlorierers in Gegenwart der in den Reaktionsgasen enthaltenen  $HCl$  unter Wärmeverbrauch entwässert wurde. Noch günstiger war die Einführung eines Oxychlorides, das durch Erhitzen von eingedampfter  $MgCl_2$ -

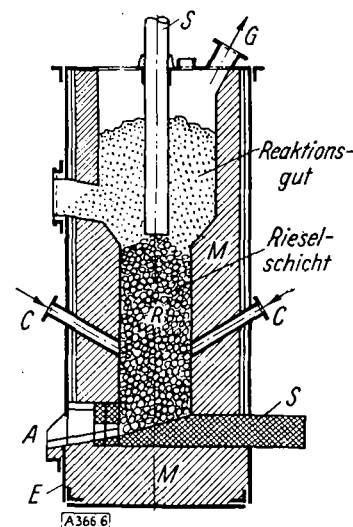


Bild 6. Chlorierofen mit Mittelelektrode (nach W. Moschel, I.G. Bitterfeld)  
A = Abstichöffnung, C = Chloreintritt, E = Eisenmantel, G = Gasaustritt, M = Mauerwerk, R = Rieselschicht, S = Stromzuführung

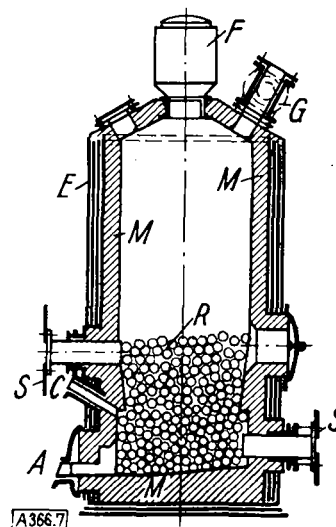


Bild 7. Technischer Chlorierofen der I.G. Bitterfeld zur Herstellung von wasserfreiem  $MgCl_2$

A = Abstichöffnung, C = Chloreintritt, E = Eisenmantel, F = Füllöffnung, G = Gasaustritt, M = Mauerwerk, R = Rieselschicht, S = Stromzuführung

<sup>24)</sup> Chem. Metallurg. Engng. (April) 94 u. 130 [1945]; (May) 189 [1942].

<sup>25)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 51, 336 [1906].

<sup>26)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 51, 367 [1906].

<sup>27)</sup> DRP. 388596, F. P. 552695 u. a.

<sup>28)</sup> DRP. 506276 [1928]; I.G. Farbenind. A.-G. (W. Moschel).

<sup>29)</sup> DRP. 450979, 531400 [1928], dies. (K. Staib).

<sup>30)</sup> DRP. 502646 (1926), dies. (W. Moschel).

<sup>31)</sup> DRP. 509601 (1928), dies. (R. Suchy, K. Staib u. W. Moschel).

Lauge mit MgO hergestellt wurde<sup>32)</sup> und eine weitgehende Verwendung der in Deutschland billigsten Rohstoffquelle ermöglichte. Nach diesem Verfahren arbeiteten bis zum Ende des Krieges die deutschen Magnesiumwerke in Bitterfeld, Aken und Staßfurt.

Erwähnt sei noch die betriebsreife Gewinnung eines basischen Magnesiumcarbonates, das in Weiterentwicklung des bekannten *Pattinson*-Verfahrens durch Carbonisieren von  $Mg(OH)_2$  unter Druck erhalten wurde und bei vorsichtiger Calciniierung ein Produkt von höchster Reaktionsfähigkeit mit Chlor ergab, mit dem es sich schon bei sehr niedriger Temperatur unter lebhafter Erwärmung umsetzt. Da dieses Verfahren über die Lösung von Mg-bicarbonat geht, erweitert es zudem die Anpassungsfähigkeit des Chlorierungsverfahrens der I.G. Farbenindustrie A.G. auf alle möglichen örtlich bedingten Rohstoffvorkommen von praktisch beliebigem Reinheitsgrad.

### Elektrolytische Herstellung von Mg-Metall

Für die elektrolytische Herstellung von metallischem Magnesium aus  $MgCl_2$ , das nach einem der im vorstehend beschriebenen Verfahren gewonnen wird, sind eine ganze Reihe von Zellenkonstruktionen vorgeschlagen worden. Einige grundsätzliche Bemerkungen zur Schmelzflußelektrolyse des Magnesiums sollen das Verständnis und die Beurteilung der verschiedenen Zellenkonstruktionen erleichtern.

In noch höherem Maße als die Elektrolyse wässriger Lösungen ist die Schmelzflußelektrolyse ein energiebetonter Betrieb, in dem der Energieverbrauch pro kg erzeugten Metalles eine ausschlaggebende Rolle für die Wirtschaftlichkeit spielt. Die Stromausbeute wird vermindert durch die Anwesenheit bestimmter Verunreinigungen im Elektrolyten und die Wiedervereinigung der elektrolytisch abgeschiedenen Produkte. Eine hohe Stromausbeute stellt deshalb an die Qualität des verwendeten Gutes ebenso wie an die konstruktive Anordnung innerhalb der Elektrolysenzelle besondere Anforderungen.

Die dem Elektrolyten in der Zeiteinheit zugeführte Arbeit oder elektrische Leistung  $L$  ist gegeben als Produkt von Stromstärke  $J$  und Spannung  $E$ :  $L = J \cdot E$ . Die Zellenspannung  $E$  setzt sich zusammen aus der sog. Zersetzungsspannung  $E_p$  und der zur Überwindung des Ohmschen Widerstandes  $W$  erforderlichen Spannung  $E_w$ . Die Zersetzungsspannung ist eine additiv durch die Abscheidungspotentiale der elektrolytischen Produkte und ihr Temperaturabhängigkeit gegebene, stoffgebundene Größe. Die Spannung  $E_w$  ist dem Ohmschen Widerstand proportional:  $E_w = J \cdot W$ . Die zugeführte elektrische Leistung  $L$  läßt sich demnach in zwei Komponenten zerlegen:

$$L = L_1 + L_2 = J \cdot E_p + J \cdot E_w = J \cdot E_p + J^2 \cdot W,$$

wobei  $L_1 = J \cdot E_p$  für die rein chemische Arbeit verbraucht wird, während die Größe  $L_2 = J^2 \cdot W$  in Wärme umgesetzt wird. Bei der Schmelzflußelektrolyse braucht man Wärme zur Aufrechterhaltung der erforderlichen Arbeitstemperatur und Deckung aller durch Strahlung und Leitung auftretenden Wärmeverluste. Einen Teil der Wärmeenergie kann man auch durch Außenheizung, z. B. mit Gasfeuerung zuführen. Bei großen Einheiten ist man jedoch aus verschiedenen Gründen meist dazu übergegangen, diese Energie mit dem Strom selbst aufzubringen. Hierbei wird man die Wärmeverluste durch Wärmeschutz nach außen so niedrig wie möglich halten. Die Energiegröße  $L_2 = J^2 \cdot W$  zur Deckung der unvermeidlichen Wärmeverluste führt man mit möglichst kleinem  $W$  und möglichst hoher Stromstärke  $J$  zu, von ihr hängt ja nach dem *Faradayschen* Gesetz die in der Einheit erzeugte Metallmenge ab.

$$\text{Nach } W = \frac{1}{k} \cdot \frac{d}{q} \quad \begin{array}{l} k = \text{spez. Leitfähigkeit} \\ d = \text{Elektrodenabstand} \\ q = \text{freier Stromquerschnitt} \end{array}$$

ist  $W$  einmal durch die Bauart der Zelle, andererseits durch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten bedingt.

In Tabelle 2 sind die spez. Leitfähigkeiten der Komponenten wiedergegeben<sup>33, 34)</sup>, aus denen der Schmelzfluß sich üblicherweise zusammensetzt.

	700°	750°	800°
NaCl	3,33	3,44	3,55
KCl	1,98	2,09	2,19
$MgCl_2$	1,00	1,09	1,17
$CaCl_2$	1,66	1,82	1,99

Tabelle 2  
Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Chloride  
in  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (nach *Droßbach*<sup>34)</sup>)

<sup>32)</sup> DRP. 696388, I.G. Farbenind. A.-G. (W. Schmid u. Wienert).

<sup>33)</sup> *Grothe u. Savelsberg*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 339 [1940].

<sup>34)</sup> s. auch: *Droßbach*: Elektrochemie geschmolzener Salze, Berlin 1938, S. 72; *Maritzell* (I.G.), Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 283 [1943].

NaCl hat von diesen bei weitem die höchste,  $MgCl_2$  die geringste spez. Leitfähigkeit, KCl und  $CaCl_2$  liegen dazwischen. Neben seiner guten Leitfähigkeit erleichtert NaCl auch die Trennung von Metall und Schmelze, sei es durch Einflüsse auf die Oberflächenspannung oder durch einen gewissen „Aussalzeffekt“ auf hochdispers verteiltes Metall (sog. „Metallnebel“). KCl hat eine günstige Wirkung auf die Viskosität der Schmelze, die wahrscheinlich mit der Existenz des Doppelsalzes  $MgCl_2 \cdot KCl$  auch im Schmelzfluß zusammenhängt, und erleichtert die Trennung von Gas (Chlor) und Elektrolyten, sowie die Benetzbarkeit des geschmolzenen Metalles.  $CaCl_2$  fördert zwar durch sein höheres spez. Gewicht<sup>33)</sup> das Aufsteigen des Metalles, erhöht jedoch zu sehr die Viskosität der Schmelze. Den Gehalt des Elektrolyten an  $MgCl_2$  hält man wegen seiner schlechten Leitfähigkeit und seiner leichten hydrolytischen Zersetzung in möglichst niedrigen Grenzen. Wie aus den Polarisationsspannungen (Bild 8) hervorgeht, ist die Gefahr der Mitabscheidung anderer Schmelzkomponenten bei technisch üblichen Stromdichten gering<sup>33)</sup>.

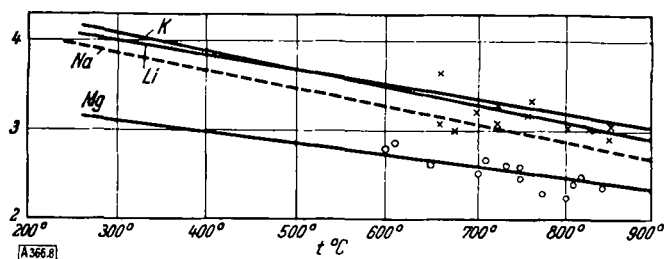


Bild 8. Polarisationsspannungen einiger Metalle<sup>33)</sup>

Die spez. Leitfähigkeit des Elektrolyten ergibt sich additiv aus derjenigen der Komponenten.

Zur Erzielung eines möglichst geringen Elektrodenabstandes  $d$  lag es nahe, die Elektroden, ähnlich wie bei der Aluminiumelektrolyse, übereinander anzuordnen. Diese Anordnung hat sich jedoch als unzweckmäßig erwiesen, einmal weil für die Einstellung eines entsprechend niedrigen spez. Gewichtes des Elektrolyten nur das teure LiCl zur Verfügung steht, zum andern weil die Abscheidung des Magnesiums am Boden infolge der unvermeidbaren Schlammabildung zu Metallverlusten und starker Verunreinigung des Metalles führt. Bei der technischen Magnesiumelektrolyse steigen beide Elektrolyseprodukte im Elektrolyten auf, das Chlor als Gas, das Magnesium sammelt sich flüssig an der Oberfläche. Dadurch ist natürlich bei zu starker Annäherung der Elektroden die Gefahr der Wiedervereinigung von  $Cl_2$  und Mg besonders groß.

Auch einer Vergrößerung des freien Stromquerschnittes  $q$ , der  $W$  umgekehrt proportional ist, sind Grenzen gesetzt. Sie darf nicht mit einer solchen Vergrößerung der wärmeabstrahlenden Flächen verbunden sein, daß der erhöhte Energiebedarf den Vorteil wieder aufhebt. Größere Eintauchtiefe der Elektroden, die einem solchen Nachteil entgegenwirken, erhöht andererseits die Streuung des aufsteigenden Chlors und damit die Gefahr der Wiedervereinigung.

### Zellen für die elektrolytische Mg-Gewinnung

Aus den nachfolgenden wichtigsten Zellentypen ist ersichtlich, daß die Technik verschiedene Wege gegangen ist, um ein Optimum der Energiebilanz bei der Mg-Gewinnung zu erreichen. Dabei hat sie den Schwerpunkt einmal auf die Erzielung möglichst niedriger Zellenspannung — unter Verzicht auf maximale Stromausbeute —, zum andern auf die Sicherung möglichst hoher Stromausbeute, vor allem durch wirksame Trennung der Elektrolyseprodukte — unter gewissen Konzeptionen an den kleinstmöglichen Elektrodenabstand — gerichtet. Daneben spielt die Entwicklung von Zellentypen, die vollständige Entwässerung von  $MgCl_2$  vermeiden und den Eintrag von  $MgCl_2$ -Hydrat mit hohem Wirkungsgrad ermöglichen, in neuerer Zeit wieder eine große Rolle. Schließlich muß noch auf technische Versuche hingewiesen werden, an Stelle des Chlorids das Magnesiumoxyd direkt zur Beschickung der Zelle zu verwenden und dafür geeignete Zellentypen zu entwickeln.

Die Zelle von (Graetz<sup>35</sup>) für die Elektrolyse von Carnallit (Bild 9) erstrebt eine weitgehende Trennung von Magnesium und Chlor. Zwischen einen von außen beheizten, als Kathode geschalteten eisernen Tiegel A und der Kohleanode K ist ein Schamottrohr G mit Durchtrittsöffnungen g für den Elektrolyten eingehängt.

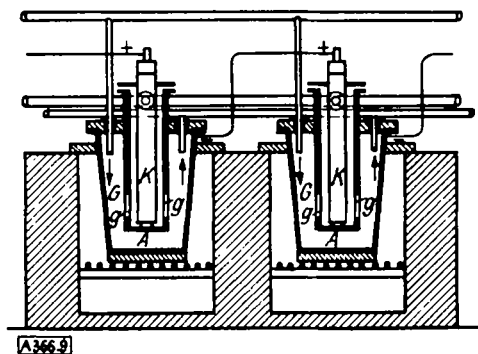


Bild 9. Zelle für Elektrolyse von Carnallit nach Graetz<sup>35</sup>)

Für die Ausbildung größerer technischer Einheiten hat sich die Einführung solcher Trennelemente wegen ihrer geringen Haltbarkeit und der dadurch bedingten hohen Zellenspannung nicht bewährt<sup>36</sup>). Die Chemische Fabrik Griesheim Elektron (später I.G.) benutzte für ihre Carnallit-Elektrolyse in Bitterfeld einen Ofentyp, in dem durch den Strom selbst geheizt wird. Das Magnesium schied sich an einem kathodisch geschalteten länglichen eisernen Trog ab, der außen durch Mauerwerk isoliert war, das Chlor an eingehängten Anodenbündeln (Kohle), es wurde, stark mit Luft verdünnt, einer Verneimungsanlage zugeführt. Die Stromausbeute war recht mäßig – etwas über 60% –, der Energieverbrauch mit etwa 35–40 kwh recht hoch (Bild 9a).

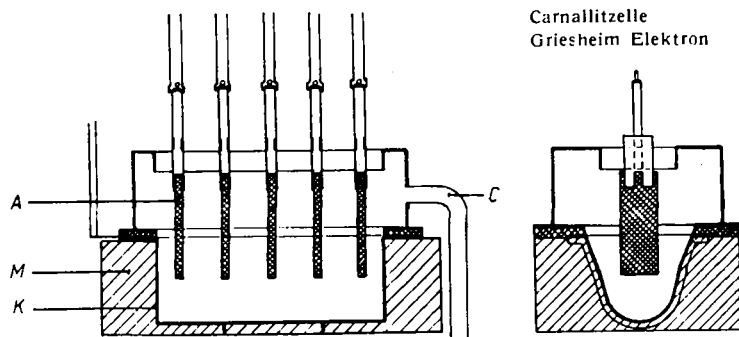


Bild 9a

A = Anode, C = Chlor-Austritt, K = Kathode, M = Mauerwerk

Für die Verwendung von wasserfreiem  $MgCl_2$  wurde von P. L. Hulin<sup>37a</sup>) eine technische Zelle entwickelt und in Frankreich (Pechiney-Konzern) betrieben. Ein runder Behälter ist im Inneren mit Kohleblöcken besetzt, die als Anode dienen. Innen steht konzentrisch das aus Eisenstäben bestehende Kathodengitter gegenüber, in dessen Mitte sich das flüssige Magnesium an der Oberfläche sammelt. Diese Anordnung, die sich durch Einfachheit und solide Bauweise auszeichnet, ist für größere Zelleinheiten wärmewirtschaftlich ungünstig, sie scheint auch in der Ausbeute (Wiedervereinigung von Chlor und Magnesium!) nicht befriedigt zu haben, denn sie ist später wieder zugunsten der I.G. Zelle (s. unten) verlassen worden.

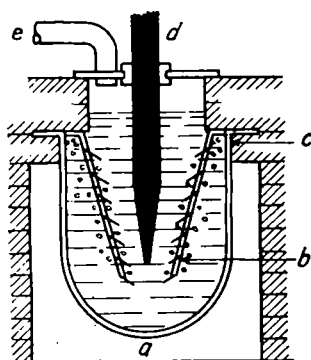


Bild 10. Amerikanischer Zellentyp

a = Heizung, b = Gitterkathode, c = Mg-Kügelchen, d = Anode, e = Chloraustritt

Nach E. v. Pannell<sup>37b</sup>) soll die in Bild 10 schematisch wiedergegebene Konstruktion die in USA angewendete Zelle sein.

Es ist offenbar eine Weiterentwicklung der von Dow Chemical Co. eingeführten und bis zu Einheiten von 45000 Amp. betriebenen Zelle. Nach Kirkpatrick<sup>20</sup>) besteht sie, ähnlich wie die deutsche Carnallit-Zelle in Bitterfeld (s. oben), aus einem rechtwinkligen, länglichen Trog (1,8x3,6 m), der als Kathode geschaltet ist, und in den die Graphitanoden eingehängt werden. Beheizt wird entweder

durch Gasfeuerung oder durch den Strom selbst. Es werden besondere, jalousieförmig ausgebildete Gitterkathoden verwendet, die die abgeschiedenen Mg-Kügelchen mit der vom aufsteigenden Chlor bewirkten Strömung des Elektrolyten in einen vor der Einwirkung von  $Cl_2$  geschützten Raum abführen sollen. Ob durch diese Anordnung die erwartete Verbesserung der Stromausbeute erzielt worden ist, ist nicht bekannt geworden. Nach Kirkpatrick arbeiten die von Dow betriebenen Zellen mit einem Energieaufwand von 17,5–22 kwh/kg Mg, wahrscheinlich je nachdem ob die erforderliche Heizenergie ganz oder teilweise durch Gasfeuerung oder nur durch den Strom selbst aufgebracht wird.

Die von der I.G. Bitterfeld entwickelte technische Zelle für die Schmelzflußelektrolyse des Magnesiums<sup>38</sup>) ist im Längsschnitt und Querschnitt in Bild 11 wiedergegeben. Die Zelle besteht aus einem rechtwinkligen eisernen Behälter E, der durch

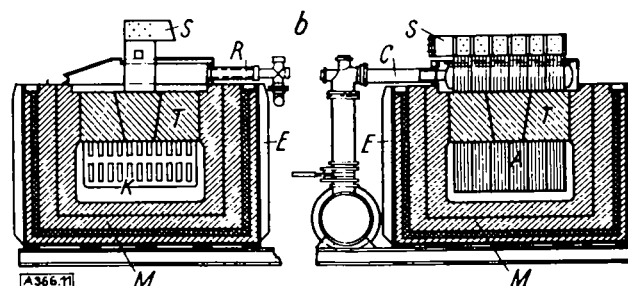
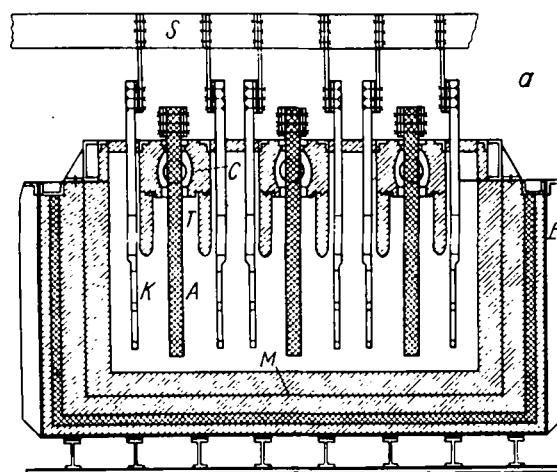


Bild 11. Magnesiumzelle der I.G. Bitterfeld

a) Längsschnitt b) Querschnitt  
A = Anode, C = Chloraustritt, K = Kathode, M = Mauerwerk, E = Eisenmantel, T = Trennwände, S = Stromschielen, R = Kathodenraum-Entlüftung

die Ausmauerung M gegen Wärmeverluste nach außen geschützt ist. Die planparallele Anordnung der Elektroden ergibt ein Maximum an Elektrodenfläche und damit freiem Stromquerschnitt q im gegebenen Raum, sie ermöglicht außerdem sehr einfach den Bau von Einheiten für hohe Stromstärken. Zwischen den aus Graphitplatten bestehenden, zu Bündeln zusammengefaßten Anoden A und den Gitterkathoden K aus Stahlguß sind Trennwände T angeordnet, die so weit in den Elektrolyten eintauchen, daß das aufsteigende Chlor vollständig erfaßt und als hochkonzentriertes Gas (ca. 95%  $Cl_2$ ) über die Haube C gesammelt der direkten Wiederverwendung zugeführt werden kann. Das Verhältnis von Eintauchtiefe der Anoden und Trennwände zum Abstand zwischen beiden, wodurch die Durchtrittsfläche für das aufsteigende Chlor bestimmt wird, ist ein empirisch ermitteltes Optimum. Als brauchbares Material für die Trennwände erwies sich ein keramisches Material mit ganz dichtem Scherben<sup>39</sup>), das jeden Stromdurchgang an der Stelle höchsten Potentialgefälles verhindert.

Die I.G. Zelle ist in zahlreichen Einheiten gebaut und in vielen Magnesium-Anlagen in Deutschland, Frankreich, England und USA<sup>40</sup>) betrieben worden. Die größeren Einheiten arbeiteten

<sup>35</sup>) DRP. 26962 [1883].

<sup>36</sup>) Auch spätere Vorschläge mit einer Trennung durch V-förmig ausgebildete Elemente, die einen größeren Stromquerschnitt ergeben, haben sich technisch nicht durchsetzen können (s. z. B. Rhodin, DRP. 413624).

<sup>37a</sup>) DRP. 524086 [1928].

<sup>37b</sup>) s. Anm. <sup>16</sup>), S. 34.

<sup>38</sup>) DRP. 574434 (1929), I.G. (Pistor, Suchy, Staib, Moschel).

<sup>39</sup>) DRP. 485290 [1927], I.G. Farbenind. (Suchy, Staib, Moschel).

<sup>40</sup>) Die Anlage der Basic Magnesium ist von Magnesium Elektron Ltd. (MEL), die vor dem Kriege eine Lizenz der I.G. Farbenind. erhalten hatte, gebaut worden. Die in USA verwendete I.G. Zelle wird deshalb in der Literatur fälschlicherweise oft als MEL-Zelle bezeichnet.



mit einer Strombelastung von etwa 32000 Amp. und einem Energieaufwand von 17 kWh/kg Metall bei einer Stromausbeute von ca. 90% im technischen Betrieb. Beschickt wird mit wasserfreiem Magnesiumchlorid. Bild 12 gibt einen Blick in eine der Elektrolysenhallen des Magnesiumwerkes Aken der I.G. Farbenindustrie A.G.

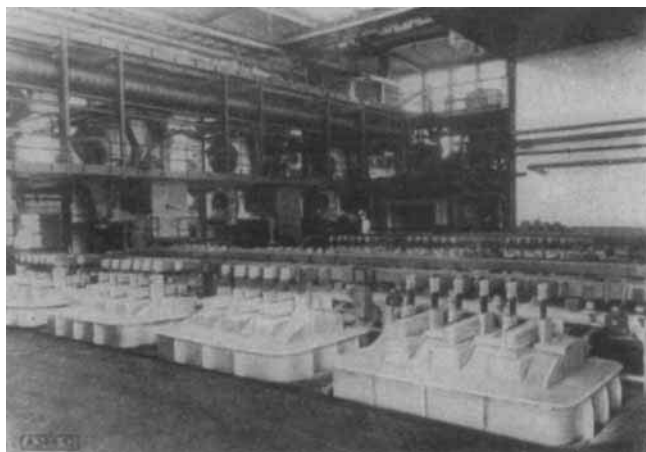


Bild 12. Blick in eine Elektrolysenhalle des Magnesiumwerkes Aken der I.G. Farbenindustrie

Die Verwendung von wasserhaltigem  $MgCl_2$  für die Schmelzflußelektrolyse hat sich die Dow Chemical Co.<sup>41)</sup> in einer Reihe von Patenten schützen lassen. Bild 13<sup>42)</sup> gibt eine der Ausführungsformen wieder, nach denen  $MgCl_2$ -Hydrat dem Elektrolyten in unmittelbarer Anodennähe zugeführt wird, um dort die Entwässerung in Gegenwart von Chlor und der sich bildenden Salzsäure vorzunehmen.

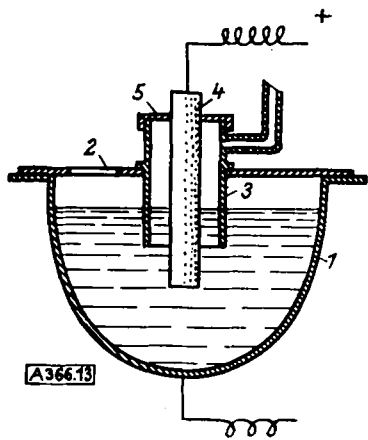


Bild 13. Zelle für die Verarbeitung von wasserhaltigem  $MgCl_2$ <sup>42)</sup>  
1 = Elektrolytbehälter (Kathode), 2 = Deckel mit Arbeitsöffnung, 3 = nichtleitendes Schutzrohr, 4 = Anode, 5 = Eintrag von  $MgCl_2$ -Hydrat

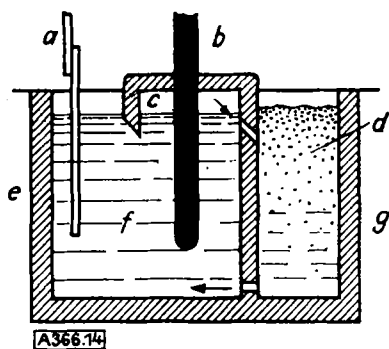
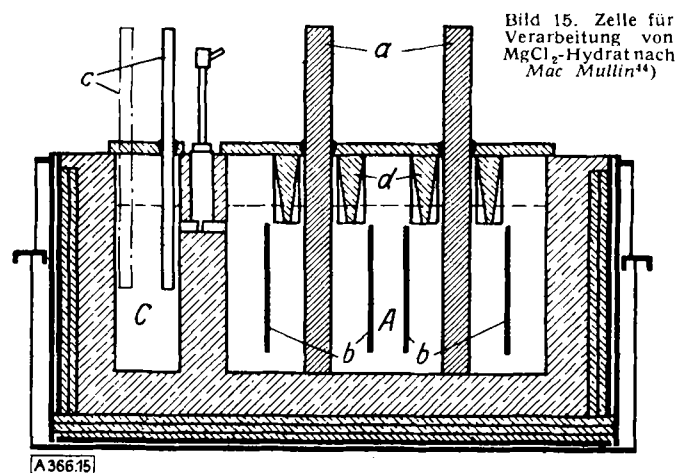


Bild 14. Zelle für Verarbeitung von  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$  nach W. Moschel<sup>43)</sup>  
a = Kathode, b = Anode, c = Chlor, d = Carnallit ( $KCl-NaCl-MgCl_2$ ), e = Elektrolysezelle, f = geschmolzener Elektrolyt, g = Entwässerungsraum

Der trotz vorsichtiger Zugabe des Hydrates auftretende starke Anodenverschleiß kann nach W. Moschel<sup>43)</sup> vermieden werden, wenn das Hydrat in einer gesonderten Abteilung der Zelle, die mit dem stromdurchflossenen Elektrolyten kommunizierend verbunden ist, eingetragen wird (s. Bild 14). Die Entwässerung ist ohne wesentliche Zersetzung des Hydrates möglich, solange der  $MgCl_2$ -Gehalt den des Carnallits nicht übersteigt.

Das gleiche Prinzip, offensichtlich kombiniert mit dem Konstruktionsprinzip der I.G.-Zelle (s. Bild 11), ist später von Mac Mullin<sup>44)</sup> vorgeschlagen worden mit Beheizung des Entwässerungsraumes durch Wechselstrom (Bild 15).



A = Elektrolyt, C = Entwässerungsraum, a = Anoden, b = Kathoden, c = Wechselstromelektroden, d = Trennwände

Die zusätzliche Beheizung des Entwässerungsraumes sucht Mathieson Alkali Co.<sup>45)</sup> (Bild 16) durch besondere Anordnung zu vermeiden. Ob dieser etwas komplizierte Einbau sich auch im Dauerbetrieb der Zelle bewährt hat, ist nicht bekannt.

Von G. B. Hunt<sup>46)</sup> ist neuerdings eine Zelle beschrieben, die gemeinsam mit Mac Mullin und W. C. Gardiner (Mathieson Chemical Corp.) und der Consolidated Mining and Smelting Comp. of Canada, Ltd. entwickelt und im technischen Versuch erprobt worden ist (Bild 17).

Der Elektrolyseraum dieser ausgemauerten Zelle besteht aus einem kathodisch geschalteten Bündel von Eisenrohren K, in die die Graphitanoden A in geringem Abstand eingeführt sind. Der Elektrolyseraum kommuniziert mit den Räumen B und C. Unter dem Einfluß des aufsteigenden Chlors entsteht ein Niveauunterschied, so daß der Elektrolyt mitsamt den kathodisch abgeschiedenen Magnesium-Kügelchen nach Abgabe des Chlors über einen Wall nach B überfließt, in dem sich das oben schwimmende Metall sammeln kann, während der Elektrolyt durch ein

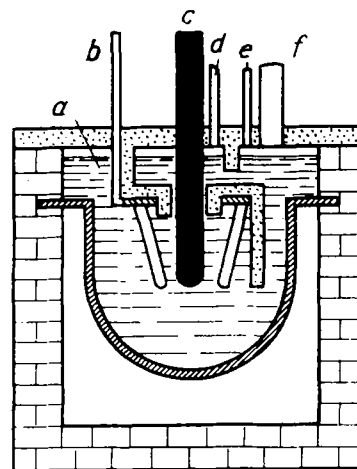


Bild 16. Zelle für Verarbeitung von  $MgCl_2$ -Hydrat (Mathieson Alkali Co.)  
a = Magnesium, b = Kathode, c = Anode, d = Chlor, e = HCl-Gas, f = Zellenbeschickung

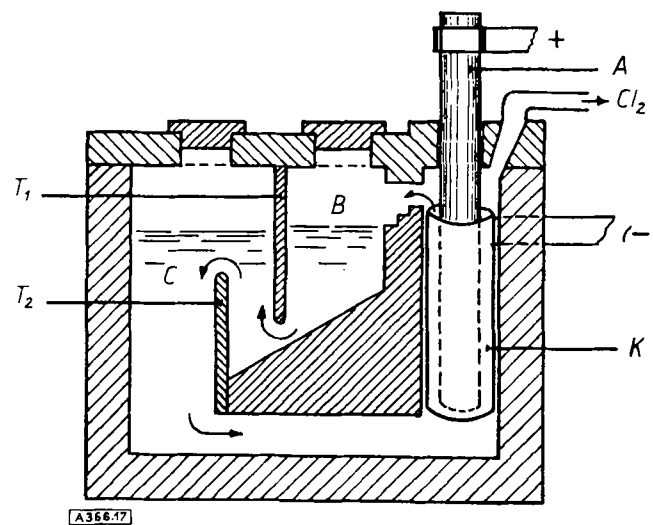


Bild 17. Zelle mit Vorentwässerung nach G. B. Hunt und Cons. Min. Smelt. Comp. of Canada, Ltd.<sup>46)</sup> (schematisch)  
A = Anode, K = Kathode, B = Metallsammelraum, T<sub>1</sub>T<sub>2</sub> = Trennwände, C = Entwässerungszelle

<sup>41)</sup> z. B. A. P. 1567318, 1863221, 1861798 (übertr. von P. Cottringer, S. B. Heath, R. M. Hunter).

<sup>42)</sup> DRP. 450469 [1925], Dow Chem. Co.

<sup>43)</sup> A. P. 2055359 [1930], übertr. an Magnesium Development Corp.

<sup>44)</sup> A. P. 2432431 [1942], Mathieson Alkali Works.

<sup>45)</sup> s. Anm. 16), S. 40.

<sup>46)</sup> J. Electrochem. Soc. 94, 151—160 [1948].

aus der Zeichnung ersichtliches Trennwandsystem  $T_1$  und  $T_2$  in den Raum C geschleußt wird. Dort kann, evtl. unter zusätzlicher Beheizung mit Wechselstrom,  $MgCl_2$ -Hydrat eingetragen und entwässert werden. Mit einer 10000 Amp. Zelle wird von Hunt ein Energieverbrauch von 18,5 kwh/kg Mg bei einer Zellenspannung von 4,82 V und einer Stromausbeute von 68% angegeben, die sich mit besser vorgereinigtem  $MgCl_2$  auf 75% erhöhen lassen soll, entspr. 17,5 kwh/kg.

Man hat schon frühzeitig versucht, an Stelle des Chlorids das leicht in hoher Reinheit und völlig wasserfrei zu erhaltende Oxyd in die Elektrolyse einzuführen. G. O. Seward hat eine Zelle entwickelt<sup>47)</sup>, die er gemeinsam mit F. v. Kugelgen bei der Magnesium Corp. of America mehrere Jahre betrieben hat. Ähnlich wie bei der Aluminium-Elektrolyse ist der Elektrolyt ein Fluorid-Gemisch; die Konstruktion der Zelle ist aus Bild 18 ersichtlich.

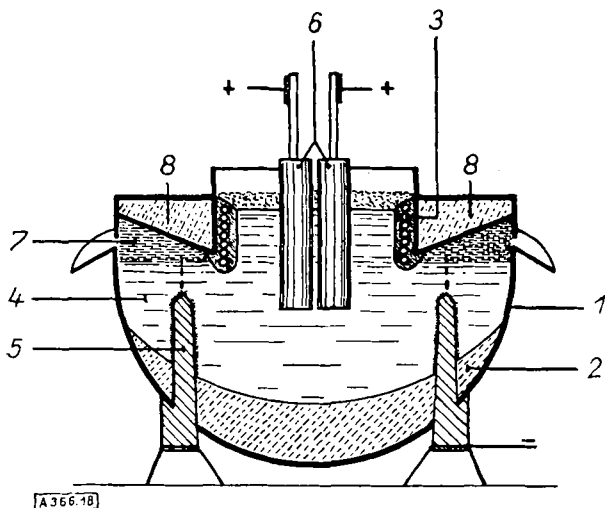


Bild 18. Zelle für die Elektrolyse von  $MgO$  in Fluorid-Schmelze nach G. O. Seward<sup>47)</sup>

1 = Elektrolysebehälter, 2 = erstarrte Schmelze, 3 = Kühlrohre als Trennwand, 4 = flüssige Schmelze, 5 = Kathoden, 6 = Anoden, 7 = Leitflächen für abgeschiedenes Metall, 8 = Wärmeisolierung

Der von oben eintauchenden Anode (6) steht in gewissem Abstand eine isolierende Trennwand aus Schmelze gegenüber, die mittels Kühlrohren (3) zum Erstarren gebracht wird, unter schräg ansteigenden, nach oben wärmeisolierten Flächen (8) wird das von den Kathoden (5) aufsteigende Magnesium aufgefangen. Leider sind mit dieser Arbeitsweise große Nachteile verbunden: der hohe Schmelzpunkt der Fluoride erfordert hohe Arbeitstemperatur und hat leichtes Verbrennen des schlecht benetzten Metalls zur Folge, die Löslichkeit des  $MgO$  in den in Frage kommenden Fluoriden ist außerordentlich gering<sup>48)</sup>, so daß Verarmungen auftreten; die Kühlung der Schmelze in den Trennelementen kostet sehr viel Energie. Das Verfahren hat sich deshalb nicht durchsetzen können.

Auch Versuche, das  $MgO$  chlorid-haltigen Elektrolyten unter Ausnutzung des anodisch entwickelten Chlors zuzusetzen<sup>49)</sup> oder die Umsetzung von  $MgO$  und C mit Chlor direkt mit der Zelle zu verbinden<sup>50)</sup>, haben sich in der Praxis nicht durchsetzen können.

Die Trennung der elektrolytischen Produkte durch Anwendung flüssiger Kathoden (geschmolzener Metalle), wie sie besonders von E. A. Ashcroft<sup>51)</sup> bearbeitet wurde, und andere Vorschläge in dieser Richtung haben zu keiner technischen Anwendung geführt.

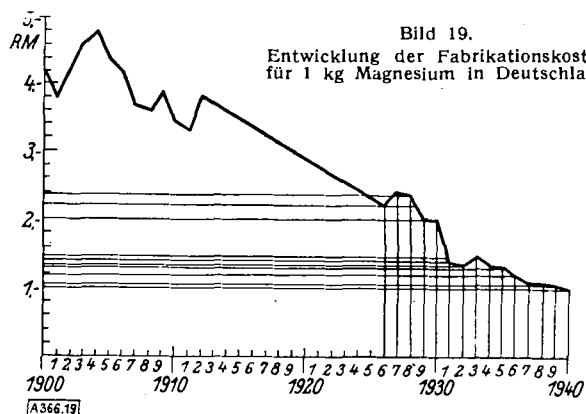


Bild 19. Entwicklung der Fabrikationskosten für 1 kg Magnesium in Deutschland

<sup>47)</sup> DRP. 369382 [1921].

<sup>48)</sup> s. auch: G. Grube u. Mitarb., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 468 [1927]; 36, 135 [1930]. <sup>49)</sup> DRP. 589403 [1932], P. Camescasse.

<sup>50)</sup> s. z. B.: DRP. 357662 [1917], The British Al. Comp.

<sup>51)</sup> s. z. B.: DRP. 409431 [1924].

Der Fortschritt, den die Technik der Magnesiumelektrolyse erzielt hat, läßt sich am besten aus der Entwicklung der Herstellungskosten erkennen (Bild 19), die sich denen des Aluminiums weitgehend angenähert haben.

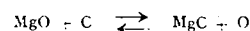
## Thermische Reduktion zu Mg-Metall

Ein Nachteil der elektrolytischen Herstellung ist die Vorbeurteilung der Rohstoffe und die Begrenzung der Raum-Zeitausbeute durch das Faradaysche Gesetz. Die Technik hat daher in den letzten Jahren die Arbeiten über die thermische Reduktion erneut in Angriff genommen. Auch hier lassen sich erhebliche Fortschritte erkennen.

### Reduktion mit Kohle:

Bei Reduktion von Magnesiumoxyd mit Kohle<sup>52)</sup> erhielt man im besten Falle bei hohen Temperaturen im elektrischen Ofen einen Staub, in dem neben  $MgO$  wenige Prozente metallischen Magnesiums nachgewiesen werden konnten.

Erst F. Hansgirg<sup>53)</sup> und unabhängig davon W. D. Treadwell und J. Hartnagel<sup>54)</sup> zeigten, daß die Reaktion:



bei über 2000° C im Sinne der Metallbildung, bei darunter liegenden Temperaturen umgekehrt verläuft. Daraus ist die geringe Metallausbeute früherer Arbeiten, die den gebildeten Metalldampf bei der Kondensation der Rückoxydation mit CO aussetzen, zu erklären. Hansgirg<sup>55)</sup> schlug daher vor, das bei 2000° C gebildete Gemisch von Mg-Dampf und CO durch extrem rasche Abkühlung dem gefährlichen Temperaturgebiet zu entziehen; als wirksames, chemisch inertes Kühlmittel sollte Wasserstoff in großem Überschuß verwendet werden. Das „Carbothermische Verfahren“ wurde in einer technischen Versuchsanlage der Österr. Amerikan. Magnesit A. G. in Radenthein (K. Erdmann) bearbeitet und in einer Reihe von Patenten niedergelegt<sup>56)</sup>.

Durch die extreme Abkühlung des im Lichtbogenofen erhaltenen Gasgemisches mittels Wasserstoff, für dessen Zuführung eine besondere Düse<sup>56)</sup> entwickelt wurde, erhielt man einen Staub, der etwa 90% Metall enthielt. Die Kondensation dieses pyrophoren Mg-Staubes und seine Überführung in kompaktes Metall ist nicht einfach<sup>57)</sup>. Er wird unter sorgfältiger Vermeidung von Luftzutritt mit Kohlenwasserstofföl versetzt und zu Briketts verpreßt, die anschließend einer Vakuumdestillation unterworfen werden. Wie aus der in Bild 20<sup>57)</sup> dargestellten Dampfdruckkurve hervorgeht, läßt sich Magnesium im Gegensatz zu Aluminium bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen destillieren, die insbes. bei Anwendung von Vakuum auch mit technischen Mitteln nicht allzu schwer erreichbar sind.

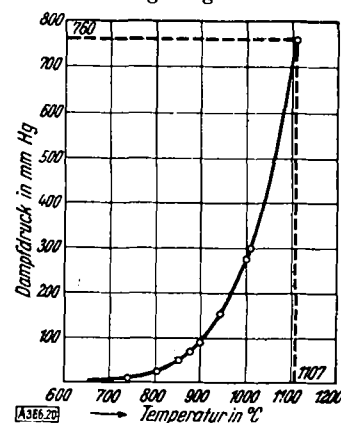


Bild 20. Dampfdruck-Kurve des Magnesiums

Der bei dem carbothermischen Verfahren in großem Überschuß verwendete Wasserstoff (etwa 60–70 m³/kg Mg) wird im Kreislauf geführt und muß in einer besonderen Anlage von CO befreit werden. Das Schema der Radentheiner Versuchsanlage ist in Bild 21 wiedergegeben. Man sieht, daß die Nebenanlagen (Verarbeitung des Mg-Staubes, Destillation, Regenerierung des Wasserstoffes) einen beträchtlichen Teil der Gesamtanlage einnehmen.

<sup>52)</sup> s. Gmelin-Kraut, „Magnesium“, Teil A [1937], 135–138.

<sup>53)</sup> Berghüttenm. Jb. Leoben 82 [1934], S. 109.

<sup>54)</sup> Helv. chim. Acta 17 [1934], S. 1372.

<sup>55)</sup> DRP. 661010 [1931], Ö. A. Magnesit A. G.

<sup>56)</sup> DRP. 635643 [1935], Ö. A. Magn. A. G.

<sup>57)</sup> Hartmann u. Schneider, Z. anorg. allg. Chem. 180, 279 [1929].



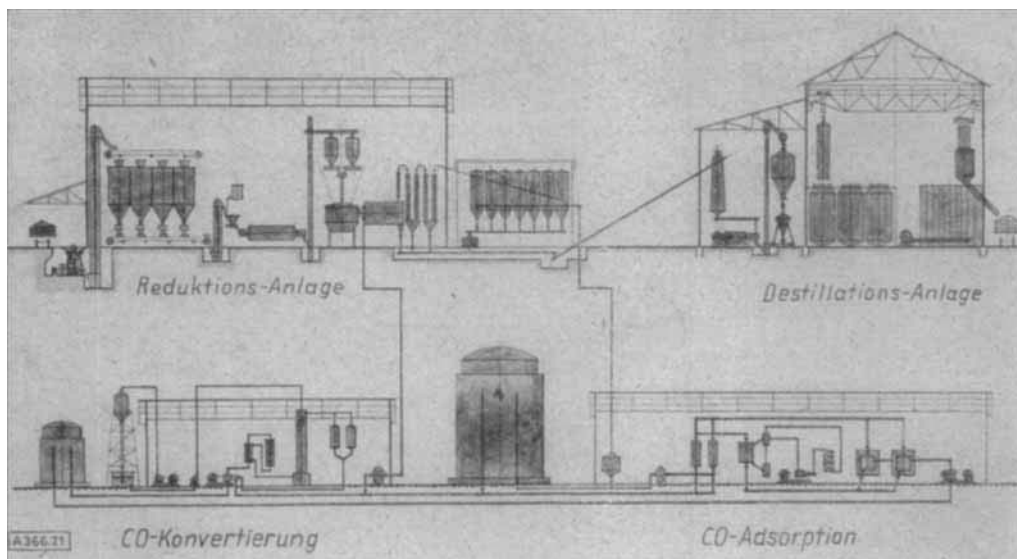
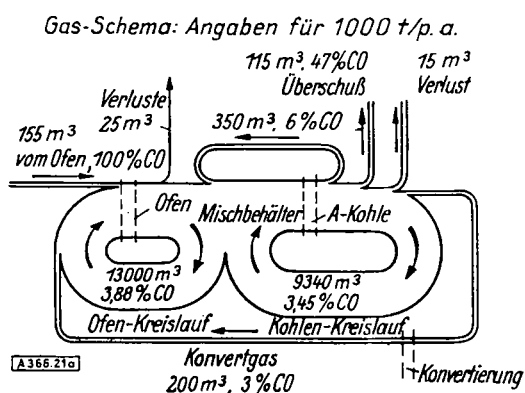


Bild 21. Magnesium-Anlage nach dem Verfahren Radentheim



Der Reduktionsofen selbst ist schematisch in Bild 22 dargestellt. Die Zuführung der Reaktionsmischung ( $\text{MgO} + \text{C}$ ) geschieht entweder gemäß Zeichnung, oder von unten in den Boden des durch Lichtbogen beheizten Herdes in dem mit Mauerung ausgesetzten Ofen. Die Reaktionsgase werden beim Austritt aus dem Reaktionsraum durch Wasserstoff aus der Düse abgeschreckt und zur Kondensation geführt.

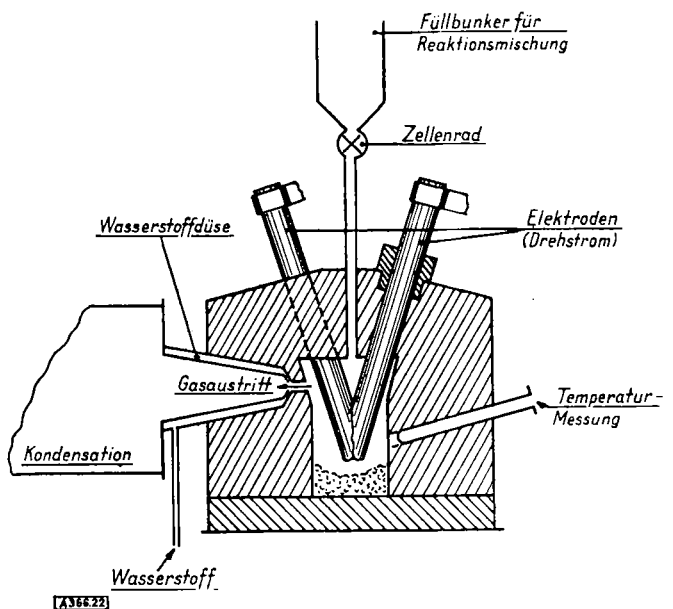


Bild 22. Schema des Lichtbogenofens der Österr. Am. Magnesit A.G. Radentheim für die carbothermische Herstellung des Magnesiums. Das Mauerwerk des Ofens besteht aus Magnesit

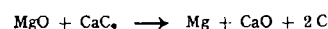
Hohe Kosten und die nicht zu unterschätzende Gefahr in der Handhabung des pyrophoren  $\text{Mg}$ -Staubes standen vor dem letzten Kriege der großtechnischen Anwendung entgegen. Die in Korea und in England (Swansea) errichteten Anlagen, in denen

es zu heftigen Explosionen gekommen sein soll, sind nach verhältnismäßig kurzer Betriebszeit wieder stillgelegt worden.

Während des Krieges wurde das Verfahren von der zum Kaiser-Konzern (USA) gehörenden Todd-California Shipbuilding Corp. aufgegriffen und nach den vorliegenden Berichten<sup>58)</sup> technisch und wirtschaftlich wesentlich verbessert. An Stelle von Wasserstoff wird danach billiges Erdgas zur Abschreckung der Reaktionsgase verwendet, das nicht regeneriert, sondern anschließend anderweitiger Verwendung zugeführt wird. Auch in der Betriebssicherheit und Mechanisierung der einzelnen Arbeitsgänge scheinen so wesentliche

Fortschritte erzielt worden zu sein, daß man auf die Weiterentwicklung dieses in Rohstofflage und Technik interessanten Verfahrens wohl berechnete Hoffnungen setzen kann<sup>59)</sup>.

Von Matignon und Thierry<sup>60)</sup> ist gezeigt worden, daß man Magnesium-Verbindungen auch mit Calciumcarbid reduzieren kann. In England ist dieses Verfahren von Magnesium Metals & Alloys Ltd. (Murex) in Rainham und in Frankreich von der Société Des Produits Azotés in Lannemézan in industriellem Umfange ausgeübt worden. Der Vorteil gegenüber Kohle als Reduktionsmittel liegt vor allem darin, daß bei der Reaktion keine gasförmigen Reaktionsprodukte, wie  $\text{CO}$  entstehen, die zu einer Rückoxydation Veranlassung geben könnten. Wie später A. Schneider und G. Hutt<sup>61)</sup> in genauen Untersuchungen bewiesen haben, verläuft die Reduktion mit  $\text{CaC}_2$  eindeutig nach:



Die Reaktion kann deshalb, zumal bei Anwendung von Vakuum, bei wesentlich niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Die technische Ausführung geschieht durchweg in außenbeheizten Retorten, deren größte eine Länge von etwa 4 m bei einem Durchmesser von 40 cm haben. Der aus dem Ofen herausragende, meist luftgekühlte und abnehmbare Kopf der Retorte dient zur Aufnahme des kondensierten Metalles, das aus der brikkettierten Reaktionsmischung im Vakuum bei Temperaturen von 11–1200° C als  $\text{Mg}$ -Dampf entsteht. Für die industrielle Erzeugung werden mehrere Retorten in einem Ofenblock zusammengefaßt. Nach Abkühlen und Öffnen der Retorten, deren jede 30–50 kg Metall liefert, wird das Metall entnommen und in Aufschmelzöfen weiter verarbeitet.

Praktisch muß man bei etwa 60proz. Ausbeute mit einem Verbrauch von  $4\frac{1}{2}$ –5 kg  $\text{CaC}_2$ /kg  $\text{Mg}$  rechnen, so daß sich das Verfahren nur bei billigster Carbidgewinnung rentieren wird. Auch der Verschleiß an Retortenmaterial und die viele durch die Retorten bedingte Handarbeit dürften dem Verfahren wirtschaftliche Grenzen setzen.

### Metallische Reduktionsmittel

Von den metallischen Reduktionsmitteln haben sich die Alkalimetalle (Bussy<sup>5)</sup>, Deville und Caron<sup>7)</sup>) als zu teuer erwiesen. Ein gewisses Interesse fand Aluminium, dessen Anwendung C. Matignon<sup>62)</sup> empfohlen hatte. Nach G. N. Kirsebom<sup>63)</sup> führte die Calloy Ltd, London, diese Reaktion so durch, daß sie Magnesit in geschmolzenes Aluminium eintrug und die entstehende  $\text{Al/Mg}$ -Legierung anfangs mittels Zwischenlegierungen mit  $\text{Pb}$  bzw.  $\text{Cd}$ , später wahrscheinlich durch Destillation im Vakuum

<sup>58)</sup> Kirkpatrick: Chem. Metallurg. Engng. (Sept.) 91–95 [1941]; (June), 104–106 [1944]; Chem. Engng. News (Aug.) 839 [1941]; D. D. Howat: Chem. Age 52, 237–43 [1945]; H. A. Doerner, Chem. Metallurg. Engng. (Aug.), 85–86 [1942]; G. N. Kirsebom: Tidsskr. Kjem. Bergves. 10, 171 [1940].

<sup>59)</sup> Von den nach dem Kriege stillgelegten thermischen Anlagen in USA ist nach neuesten Nachrichten die carbothermische Anlage als erste wieder aufgenommen worden.

<sup>60)</sup> F. P. 488 735 [1915].

<sup>61)</sup> Z. anorg. Chem. 257, 289 [1948].

<sup>62)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 166, 1157 [1913].

<sup>63)</sup> F. P. 794 716 [1936]; DRP. 667 751.

trennte. An Stelle von Aluminium schlug *Gentil*<sup>64)</sup> vor, die durch direkte thermische Reduktion des Bauxits zu gewinnende sog. Vorlegierung, die etwa 50% Al, daneben Fe und Si enthält, zu verwenden. Von *L. Amati*<sup>65)</sup> ist eine Ofenkonstruktion in Italien für dieses Verfahren beschrieben worden (Bild 23).

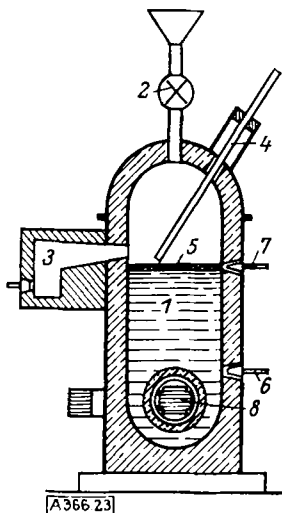


Bild 23

Ofen für die thermische Reduktion von MgO nach *L. Amati*  
1 - Fe-Si-Schmelze, 2 = Eintragschleuse, 3 = Kondensationsraum, 4 = Rührvorrichtung, 5 = Tonerderückstand, 6, 7 = Abstichöffnung, 8 = Induktionsheizung

### Das silicothermische Verfahren

Die Reduktion mit Silicium hat in den letzten Jahren großes technisches Interesse gefunden. *Bleeker* und *Morrison*<sup>66)</sup> erhielten bei ihren Versuchen kein kompaktes Magnesium, sondern nur Mg-haltigen Staub. Nach ihnen konnten *Grosvenor*<sup>67)</sup> und *Gire* und *Fouquet*<sup>68)</sup> regulinisches Magnesium gewinnen.

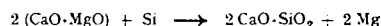
Das Verfahren ist in USA während des letzten Krieges in mehreren Anlagen (z. B. von der Electro-Metallurgical Co. in Spokane und von Ford Motor Co. in Dearborn) technisch durchgeführt worden (etwa 1/5 der amerikanischen Kriegserzeugung wurde so hergestellt). Es wurde wohl in der Hauptsache von den Laboratorien des Canada's National Research Council in Toronto<sup>69)</sup> ausgearbeitet.

In Deutschland wurde auf diesem Gebiet wissenschaftlich und technisch besonders in der I.G. Bitterfeld<sup>70)</sup> gearbeitet. Wertvolle Beiträge zur wissenschaftlichen Aufklärung des Reaktionsablaufes bilden die experimentellen Arbeiten des Max-Planck-Instituts für Metallforschung in Stuttgart<sup>71)</sup>.

Bekanntlich wird SiO<sub>2</sub> durch Mg bei höherer Temperatur in stark exothermer Reaktion reduziert. Oberhalb etwa 1200° C läßt sich diese Reaktion unter Zuführung von Wärme umkehren und verläuft hierbei nach  $4 \text{ MgO} + \text{Si} \rightarrow 2 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{ Mg}$ . Die Hälfte des verwendeten Magnesiumoxydes wird also zu Magnesiumorthosilicat umgesetzt. Die Kieselsäure kann analog auch an CaO gebunden werden, wodurch einmal eine restlose Ausnutzung des MgO, zum andern eine erhebliche Beschleunigung der Reaktion bewirkt wird. In Bild 24a<sup>72)</sup> ist der Einfluß eines CaO-Zusatzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit – ausgedrückt in Raum-Zeit-Ausbeute – wiedergegeben. Die Überlegenheit von Dolomit (MgO·CaO) als Rohstoff ist deutlich zu erkennen.

Bild 24b zeigt den günstigen Einfluß eines geringen Zusatzes von Fluoriden, insbes. CaF<sub>2</sub> auf den Reaktionsablauf<sup>73)</sup>. Die in Bild 24 mit aufgezeichnete Reduktion von MgO mit CaC<sub>2</sub> bleibt in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit bei den gewählten Versuchsbedingungen deutlich hinter der Umsetzung von gebr. Do-

lomit mit Si zurück. Die voneinander unabhängig durchgeführten Untersuchungen der I.G.-Farbenind. und des Max-Planck-Instituts haben es wahrscheinlich gemacht, daß die Reaktion:



über die intermediäre Bildung von Ca-silicid verläuft, das bei Temperaturen von 1200° C als flüssige Phase auftritt und so den Fortgang der Reaktion wesentlich beschleunigt.

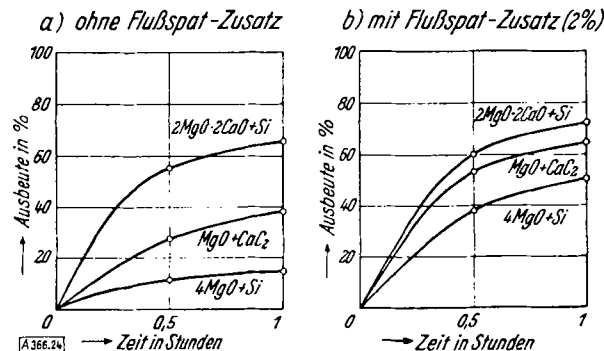


Bild 24. Reaktions-Zeitkurven für die Reduktionen von Magnesit und Dolomit mit Silicium bzw. Calciumcarbid ohne bzw. mit Flußspat-Zusatz (bei Vakuum und 1200°)

Zur Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen wurden von *O. Bretschneider*<sup>74)</sup> die, bei verschiedenem äußeren Druck, in Argon für das Auftreten von Mg-Dampf über der Mischung von Dolomit und Si erforderlichen Temperaturen gemessen. Aus diesen Daten wurde die in Bild 25 wiedergegebene „Reaktionsdruckkurve“ ermittelt, die die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgleichgewichtes in Übereinstimmung mit der Erfahrung recht gut wiedergibt und auch mit den später im Max-Planck-Institut von *A. Schneider*<sup>71)</sup> nach der sog. Mitführungsmethode gemessenen Werten in Einklang steht<sup>75)</sup>.

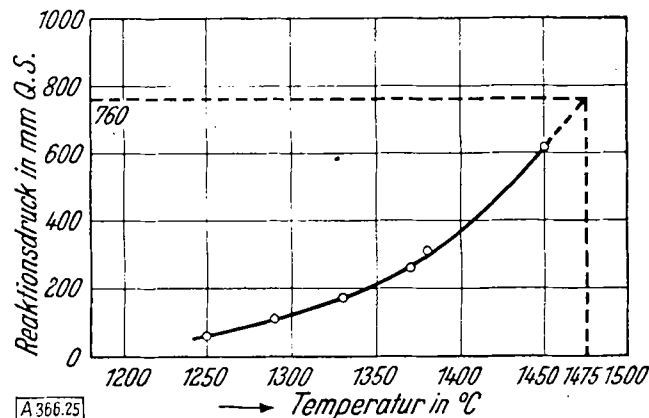


Bild 25. Reaktionsdruck-Kurve für den Beginn der Reaktion  $2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ CaO} + \text{Si} = 2 \text{ Mg} + 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Die Temperatur, bei der der Dampfdruck des Magnesiums über der Reaktionsmischung eine Atm. erreicht, wurde auf etwa 1475° C extrapoliert. Oberhalb dieser Temperatur läßt sich die Reaktion in ruhendem Inertgas bei Atmosphärendruck zu Ende führen, bei darunter liegenden Temperaturen muß entweder durch Spülung mit Inertgas oder durch Erniedrigung des äußeren Druckes, entspr. den in Bild 18 dargestellten Verhältnissen, für laufende Abführung des Mg-Dampfes aus der Reaktionszone gesorgt werden. Die mit dem Arbeiten bei gewöhnlichem Druck, z. B. in einer Wasserstoff-Atmosphäre, verbundenen Vorteile (Erleichterung einer kontinuierlichen Arbeitsweise, flüssige Kondensation des Magnesiums) wiegen, wie sich aus eingehenden Versuchen der I. G. Bitterfeld ergeben hat, die damit verbundenen Nachteile der höheren Arbeitstemperatur bzw. des großen Spülgasbedarfes nicht auf. Man ist deshalb überall bei der technischen Durchführung auf das Arbeiten im Vakuum übergegangen.

Die Kondensation des Magnesium-Dampfes wird dabei durchweg im festen Zustand vorgenommen, da der Dampfdruck des Magnesiums (s. Bild 20) bei schmelzflüssiger Kondensation

<sup>64)</sup> F. P. 822107 [1936].

<sup>65)</sup> DRP. 722449 [1938] u. a.

<sup>66)</sup> A. P. 1311378 u. 1311379 [1915].

<sup>67)</sup> A. P. 1239178 [1916].

<sup>68)</sup> F. P. 733294 [1931], 750977.

<sup>69)</sup> L. M. Pidgeon, Trans. Canad. Inst. Min. Metallurgy 47, 16 [1944]; Killeffer, Chem. Engng. News 6, 369 [1942]; F. A. Breyer, Chem. Metallurg. Engng. (April), 87 [1942].

<sup>70)</sup> s. z. B. E. P. 413606, 439535, 464438; DRP. 689122, 690714, 689712 u. a. (R. Suchy, H. Seliger, H. Lang, O. Bretschneider).

<sup>71)</sup> A. Schneider u. Mitarb., Zusammenf. Ber. in Z. Metallkunde 7, 205 [1950].

<sup>72)</sup> I.G. Bitterfeld (H. Seliger), 1938, unveröffentl.

<sup>73)</sup> DRP. 666353 [1939] (I.G. Bitterfeld).

<sup>74)</sup> I.G. Bitterfeld, 1937, unveröffentl.

<sup>75)</sup> s. auch: Flat Review (Herausg. W. Klemm) 27, 311.

im Hochvakuum zu erheblichen Metallverlusten führen würde. Es ist vielfach versucht worden, den bei der Reduktion verbleibenden Rückstand durch Zusatz von geeigneten Flußmitteln in flüssiger Form auszutragen. Es werden hierbei jedoch beachtliche Mengen MgO gebunden und der Reaktion entzogen, so daß man es heute noch vorzieht, mit festem Rückstand zu arbeiten.

In den amerikanischen Anlagen wird das silicothermische Verfahren offenbar ausschließlich in Retorten, nach dem Vorbild der Zink-Destillation, durchgeführt<sup>76)</sup>. Meist werden diese aus besonderen Stahlgußlegierungen hergestellten Retorten zu mehreren Einheiten in je einem Ofenblock zusammengefaßt. Mit Gasheizung wird auf eine Temperatur von 1200–1300° C erhitzt; der hierbei aus der Reaktionsmischung von Dolomit und Si bzw. Ferrosilicium im Vakuum entstehende Mg-Dampf wird in den aus dem Ofen ragenden, meist luftgekühlten Retortenköpfen kondensiert, aus denen das Metall nach Beendigung der Reduktion und Abkühlung entnommen wird. Die Leistung einer solchen Retorte, liegt zwischen 30 und 100 kg Mg pro Tag. Für die Beheizung ist, einem Gedanken von L. Amati<sup>84)</sup> folgend, auch eine Hochfrequenz-Induktionsheizung vorgeschlagen worden<sup>77)</sup>, über die praktische Bewährung ist jedoch nichts bekannt geworden.

Bei der verhältnismäßig geringen Leistung einer Retorteneinheit ist für eine industrielle Erzeugung eine recht große Zahl von Retorten erforderlich. Ihre begrenzte Lebensdauer und die Kosten ihrer Bedienung haben offenbar dazu geführt, daß bei der Einschränkung der Mg-Erzeugung nach dem Kriege in USA als erste die nach dem silicothermischen Verfahren arbeitenden Anlagen stillgelegt wurden.

Es muß aber gesagt werden, daß es in keiner der im Kriege in USA rasch erstellten silicothermischen Anlagen zu einer wirklich großtechnischen Einheit gekommen ist, so daß einer der Hauptvorteile des thermischen Verfahrens gegenüber der durch das Faradaysche Gesetz stets begrenzten Elektrolyse nicht ausgenutzt werden konnte. Einen Ansatz dazu bilden lediglich die Arbeiten der I.G. Bitterfeld, die das silicothermische Verfahren in Ofeneinheiten mit einer Leistung von 1200–1500 kg Metall/Tag betrieben hat (Aosta, Italien) und die in ihren Versuchsanlagen in Bitterfeld bis zum Ende des Krieges die technischen Grundlagen für Öfen noch wesentlich größerer Einheiten bearbeitet hat.

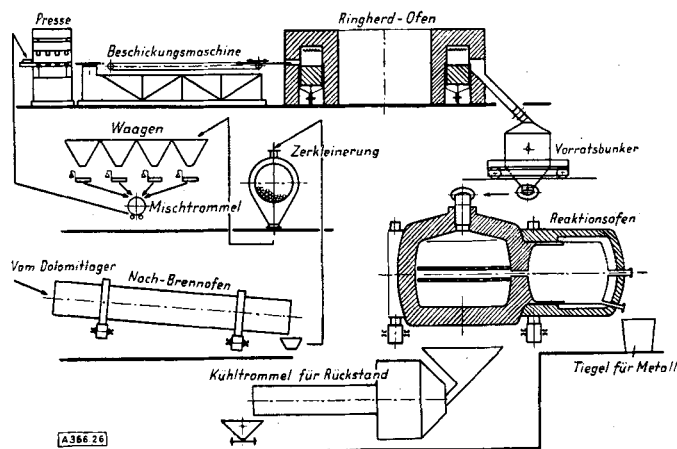


Bild 26. Schema des silicothermischen Verfahrens der I.G. Bitterfeld

Das in Bild 26 wiedergegebene Verfahren unterscheidet sich von der für das silicothermische Verfahren üblichen Vorbereitung der Rohstoffmischung nur dadurch, daß die brikettierte Mischung

<sup>76)</sup> L. Pidgeon, s. Anm. <sup>80)</sup>; G. E. Stedmann, Chem. Metallurg. Engng. (Sept.), 134 [1942]; (Sept.), 101 [1943]; G. D. Bagley, Chem. Engng. News 11, 921, 958, 960 [1944].

<sup>77)</sup> Blackwell u. Turner, s. Anm. <sup>18)</sup>, S. 51.

in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf etwa 1000° C erhitzt wird und hierbei eine Härtung durch Bildung von  $\text{Ca}_2\text{Si}$  erfährt, bevor sie dem Reaktionsofen zugeführt wird<sup>78)</sup>. Das Schema des Reduktionsofens selbst in seiner letzten, mit Ende des Krieges abgebrochenen Entwicklung ist in Bild 27 dargestellt.

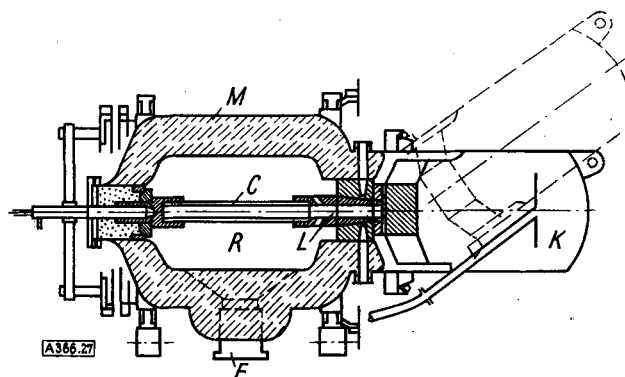


Bild 27. Vakuumdrehrohrföfen für das silicothermische Verfahren der I.G. Bitterfeld

M = Magnesit-Ausmauerung, E = Ein- und Austragsöffnung, R = Reduktionsraum, C = Kohlehohlelektrode, L = Durchtritt für Mg-Dampf, K = Abnehmbare Kondensationskammer

Der Ofen, als Hochvakuumdrehföfen ausgebildet, enthält in seinem vorderen Teil die mit hochfeuerfesten Steinen M (Magnesit) ausgekleidete Reduktionskammer R, in der die durch die Eintragsöffnung E eingeföhrten Reaktionsbriketts mittels der zentral angeordneten, auswechselbaren Hohlelektrode C im Hochvakuum (4 mm Hg) auf etwa 1400° C erhitzt werden. Der Mg-Dampf tritt durch L in die luftgeköhlte abnehmbare Kondensationskammer K. Der in der Reduktionskammer verbleibende feste Rückstand wird nach Beendigung der Reaktion und Föllung des Ofens mit Wasserstoff durch entsprechende Stellung von E ausgetragen. Die Kondensationskammer wird abgenommen und durch eine leere ersetzt, wöhrend die Reaktionskammer neu geföllt wird. Die ganze Operation, einschließlic Föllen und Austragen, erfordert etwa 3–4 h. Das Metall wird in einem besonderen Aufschmelzofen aufgeschmolzen und vergossen.

Wenn auch noch nicht eine vollkontinuierliche Arbeitsweise erreicht werden konnte, so ist die Kontinuität doch in dem wichtigsten Teil, dem hochehitzten Reaktionsraum großen Fassungsvermögens voll gewährt. Die Möglichkeit zu Einheiten zu kommen, die den elektrolytischen in Raum-Zeit-Ausbeute weit überlegen sind, bleibt daher der weiteren Entwicklung offen.

In der vorliegenden Übersicht ist des öfteren auf die Arbeiten des Bitterfelder Arbeitskreises der früheren I.G. Farbenindustrie A.G. hingewiesen worden. Nur ein kleiner Teil der hier geleisteten Arbeit konnte in dieser kurzen technischen Darstellung erwähnt werden. Der Verfasser möchte nicht schließen, ohne in dankbarer Erinnerung all derer zu gedenken, die mit ihm in der wissenschaftlichen und technischen Bearbeitung aller mit der Herstellung von Magnesium zusammenhängenden Fragen viele Jahre hindurch in fruchtbarer und erfreulicher Zusammenarbeit verbunden waren:

R. Suchy †, K. Staib †, E. Reubke †, G. Schoppe †, G. Grützner †, A. Graf †, G. Sucker †, Ph. Siedler, W. Kaufmann, F. Ritter, E. Bauer, A. Schmidt, W. Schmid, W. Forst, F. Lange, H. Lange v. Stocmeier, Wienert, G. Schaufler, Wehner, Morawietz, W. Jenkner, P. Rehbein, H. Lang, H. Seliger, O. Bretschneider, J. Michel, Pollak, Saran, R. Schulze, Ph. Oßwald, A. Dietrich, Mantzel, W. v. d. Bey, H. Pflumm, H. Dworack, H. Friedrich, Schiller, Hubald, Borsbach, Mainzer, Krüger, J. Franz, W. Kühne.

Der Verfasser weiß sich mit allen früheren Mitarbeitern einig, wenn er an dieser Stelle dem Führer dieser Arbeitsgemeinschaft, G. Pistor, ihren ganz besonderen Dank für die Förderung ihrer Arbeit und die allzeit erwiesene persönliche Fürsorge ausspricht.

Eingeg. am 28. Mai 1951

[A 366]

<sup>78)</sup> DRP. 673504 (I.G. Farbenind., Bitterfeld) 1939.