

Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie (II)

Von Prof. Dr. FRIEDRICH MÜLLER, Domat / Emis

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Holzverzuckerungs-AG.

(Schluß*)

Nichtmetallische Elektrolyse im Schmelzfluß

Eine der interessantesten und zukunftsreichen Entwicklungen ist die Gewinnung des Fluors. Dieses elektropositivste Element — sein Normalpotential beträgt $+ 2,85$ V gegenüber $1,36$ V beim Chlor — wurde vor dem Kriege nur in kleinsten Mengen im Laboratorium zu sehr hohen Preisen hergestellt. Heute produzieren die Vereinigten Staaten monatlich mehrere tausend Tonnen zu sehr billigen Preisen, nachdem sie erst im Krieg im Zusammenhang mit dem Manhattan-Projekt für die Atombombe mit der Entwicklung begonnen hatten. Die erfolgreiche und schnelle Durchführung des Verfahrens basiert zum großen Teil auf der vorzüglichen Zusammenarbeit und dem gegenseitigen Erfahrungsaustausch aller beteiligten Stellen. Die «American Chemical Society, Section Industrial and Engineering Chemistry», hatte auf ihrer Septembertagung 1946 als Hauptthema die Behandlung der Fluorchemie gewählt. Weitere Referate über Fluorchemie wurden zur Septembertagung 1949 gehalten. Die dabei gehaltenen Referate sind in eindrucksvoller vorbildlicher Weise und Vollständigkeit im Märzheft 1947 von «Industrial and Engineering Chemistry» publiziert⁷², gegliedert in drei große Hauptabschnitte: Erzeugung und Handhabung / Industrielle Entwicklung der Fluorcarbon-Verfahren / Chemie des Fluors und seiner Verbindungen.

Den eigentlichen Anstoß für die rapide und erfolgreiche Durchbildung der Fluorerzeugung gab in Deutschland die Entdeckung und Verwendung des Chlortrifluorids, in Amerika die Notwendigkeit, für die Atombombenforschung Uranhexafluorid herzustellen, welches in größtem Maßstabe bei der Diffusionstrennung U_{235}/U_{238} verwendet wurde. In Deutschland wurden im Zweiten Weltkrieg bemerkenswerte Anlagen zur elektrolytischen Fluorgewinnung mit einer Monatsproduktion von 50 t in Falkenhagen und Leverkusen geschaffen⁷³. Dabei wurde in Falkenhagen bei höherer Temperatur (245 °C), Gra-

phitanoden (d_A bis 800 A/m²) und Silberkathoden mit KHF_2 /Elektrolyten, in Leverkusen bei 70 — 85 °C, besonders präparierten Kohleelektroden und Elektronmetallkathoden mit einem Elektrolyten von $KF \cdot 2,5HF$ bei anodischen Stromdichten von 1000 A/m² gearbeitet. Die Belastung der Einzelzellen war 2000 A, die Betriebsperiode betrug bis zu zwei Jahren. In Falkenhagen wurden perforierte Elektrodiaaphragmen verwendet, in Leverkusen nur Trennwände zwischen der Anoden- und Kathodengaskammer.

Bei der Auswahl eines geeigneten Elektrolyten muß darauf Rücksicht genommen werden, daß dieser einen niedrigen Schmelzpunkt, geringen HF-Partialdruck und eine gute Leitfähigkeit zeigt. Geeignet sind dafür nur die Alkalipolyfluoride. Bei der Untersuchung derselben wurde übrigens in Deutschland eine Reihe bisher unbekannter Verbindungen entdeckt, wie z. B. $Rb \cdot 2HF$, $Rb \cdot 3HF$ und $Rb \cdot 4HF$ (Schmelzpunkte von $62,5$ — 32 °C) u. a. Von vielen geprüften Elektrolyten erwiesen sich schließlich nur $KF \cdot HF$ und $KF \cdot (2-2,5HF)$ als geeignet. Das eutektische $KF \cdot HF$ hat den niedrigsten HF-Partialdruck; sein Schmelzpunkt ist aber sehr empfindlich gegen Änderungen der Schmelzzusammensetzung, was leicht zum Einfrieren des Elektrolyten führen kann. $KF \cdot 2HF$ dagegen bleibt bei 65 — 75 °C über einen Bereich von 68 — 65 % HF flüssig, besitzt aber den Nachteil, daß der Dampfdruck mit steigender Schmelztemperatur stark ansteigt.

Die bemerkenswerten Kriegsarbeiten der Amerikaner⁷⁴ benutzen meist als Elektrolyten $KF \cdot 2HF$

- ⁷⁴ a) SCHUMB, YOUNG und RADIMER, Ind. Eng. Chem. **39**, 244 (1947).
 b) MURRAY, OSBORNE und KIRCHER, Ind. Eng. Chem. **39**, 249 (1947);
 c) PINKSTON, Ind. Eng. Chem. **39**, 255 ff. (1947);
 d) DOWNING, BANNING, B. DOWNING, MCHARNES, RICHARDS und TOMKOWIT, Ind. Eng. Chem. **39**, 259 (1947);
 e) GALL und MILLER, Ind. Eng. Chem. **39**, 262 (1947);
 f) FOWLER, BURFORD, ANDERSON, HAMILTON und WEBER, Ind. Eng. Chem. **39**, 266 (1947);
 g) MCBEE und BECHTOL, Ind. Eng. Chem. **39**, 380 (1947); PORTER, Chem. Eng. News **55**, 102 (1948);
 h) MILLER, EHRENFELD, PHELAN, PROBER und REED, Ind. Eng. Chem. **39**, 403 (1947);
 weitere: siehe z. B. FREDENHAGEN und KREFFT, Z. Elektrochem. **35**, 670 (1929); CADY, ROGERS und CARLSON, Ind. Eng. Chem. **34**, 443 (1942).

* Der erste Teil erschien in Chimia **3**, 285—92 (1949).

⁷² Ind. Eng. Chem. **39**, 5 A—14 A, 91 A, 243—434 (1947).

⁷³ NEUMARK, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 367 (1947); R.L.D., Ind. Eng. Chem. **39**, 5 A (1947); ferner: FIAT Final Rep. No. 838; P. B. 44659, Office of Technical Services, US Department of Commerce, 1946.

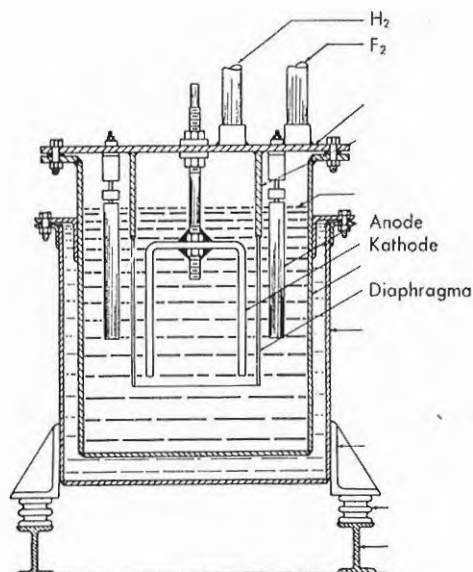


Abb. 2

bei 100 °C — einzelne⁷⁴ⁱ auch KHF_2 bei etwa 275 °C — teilweise unter Zusatz von 1–1,5 % Lithiumfluorid, welches gewisse Störungen, ähnlich wie beim Anodeneffekt in der Aluminiumelektrolyse, durch bessere Benetzbarkeit der Anoden beseitigt. Die Belastungen der Einzelzellen betragen 1000–2000 A, daneben wurden auch Elektrolyseure für laboratorinmsmäßige Herstellung^{74x} mit 50 A^{74c} und 250 A^{74c} und etwas größere für 600–800 A^{74f} geschaffen; die

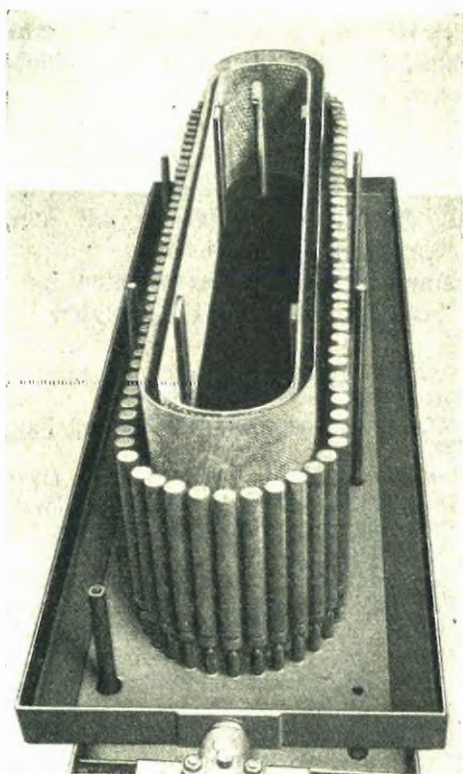


Abb. 3

Betriebsperioden erstrecken sich mit mehreren Millionen Ah ohne Störungen über ein Jahr und länger.

Der Frage eines geeigneten Anodenmaterials wurde große Aufmerksamkeit geschenkt. Graphitanoden werden bei Temperaturen unterhalb von 100 °C schnell korrodiert, sind aber in HF-freien Schmelzen zwischen 150 und 300 °C beständig, in HF-armen bis 250 °C. Nickelanoden haben eine Reihe guter Eigenschaften, aber den Nachteil einer relativ niedrigen Stromausbeute von maximal 70 %; zudem korrodieren sie nach längerer Elektrolysedauer. Gnte Erfahrungen wurden auch in Bädern bei 100 °C mit nichtgraphitierten Kohlenstäben gemacht, die mit Kupfer imprägniert waren; sie waren auch relativ unempfindlich gegen Schwankungen des HF-Gehalts.

Abb. 2 zeigt eine Schnittzeichnung der Zelle von PINKSTON^{74c}. Die Anoden, das Diaphragma aus perforiertem Monelmetall (metallische Diaphragmen wirken nach kurzer Zeit hier schon deshalb nicht als Mittelleiter, weil sie sich mit einer schlecht leitenden [und schützenden] Schicht überziehen) und die Stahlkathode — ebenfalls zur Erleichterung der Zirkulation der Schmelze perforiert — sind alle in der oberen Verschlussplatte aufgebunden. Abb. 3^{74c} zeigt eine solche um 180° nach oben gedrehte Anordnung in der Ansicht. Die aus Stahl konstruierte Elektrolysewanne wird in ein anfänglich von Dampf, später von heißem Wasser durchströmtes Bad eingesetzt. Die Schmelze enthält 37–40 % HF, sie wird fortlaufend etwa alle vier Stunden ergänzt und zwischen 95 und 115 °C mit 750–1500 A belastet. Dies entspricht einer anodischen Stromdichte von 1000 bis 2000 A/m²; die Badspannung beträgt bei 1000 °C rund 9 V, die Stromausbeute 95 %. Auf weitere interessante Einzelheiten dieser und anderer Zellenkonstruktionen kann hier aus Raummangel nicht eingegangen werden — Abb. 4 zeigt eine Zelle für 50 A für den Laboratoriumsgebrauch^{74c} —, auch nicht auf die weitentwickelte Technik der Aufbewahrung, Reinigung, Kompression, die physikalischen und chemischen Besonderheiten und die Analyse des Fluors usw.⁷⁵ Ebensovienig können die bis ins Einzelne gehenden vorzüglichen Arbeiten über die neuere Entwicklung der Chemie des Fluors und seiner Verbindungen und die industrielle Entwicklung der Fluorocarbon-Verfahren besprochen werden⁷⁰. Diese aliphatischen und aromatischen Fluorocarbone mit ihrer stabilen C–F-Bindung zeigen eine ungewöhnliche chemische und thermische Beständigkeit

⁷⁵ Siehe ⁷², S. 273–88; Anal. Chem. 19, 146–57, 193, 1035 (1947); WILSON, Annu. Rep. Progr. Chem. 41, 283 (1945).

⁷⁰ Siehe ⁷², S. 8 A, 236, 242, 289–434, 91 A; ferner: SIMONS, Chem. Eng. News, 107 (1949); SMITH, Annu. Rep. Progr. Chem. 44, 86 (1948); TEWKSBURY und HAENDLER, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2336 (1949).

und Widerstand gegen Oxydation. Sie besitzen etwa die doppelte Dichte wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, einen bemerkenswert niedrigen Brechungsexponenten und Oberflächenspannung, sie sind nicht entzündlich und ihre Siedepunkte im Verhältnis zum Molekulargewicht sehr niedrig. Die Fluorierung von Kohlenwasserstoffen zu Fluorocarbonen erfolgt mit verschiedenen Katalysatoren, wie Silber-, Kobalt-, Mangan-, Cer- u. a. Fluoriden in den höchsten Wertigkeitsstufen. Über elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Fluorocarbonen siehe SIMONS⁷⁷.

Eine in letzter Zeit mehr bekanntgewordene Verbindung ist das «Teflon», ein polymerisiertes Tetrafluoräthylen mit hervorragenden korrosionsbeständigen und elektrischen Eigenschaften⁷⁸, dessen Verwendung im Großen vorläufig nur sein noch hoher

thetisierenden Fluorocarbonen die Erschließung von Anwendungsgebieten erwarten, deren Umfang heute noch gar nicht abzusehen ist. So z. B. Schmiermittel für extreme Temperatur- und Druckgebiete, inerte Lösungsmittel, temperatur- und korrosionsbeständige Schutzüberzüge (wovon man bei den Apparaturen zur Gewinnung und Weiterverarbeitung des Fluors selbst Gebrauch macht), Kühlmittel (z. B. Freon 12: CCl_2F_2), Wärmeübergangsmittel bei Hochtemperaturprozessen und viele andere mehr⁷⁹. Metallfluorborate finden in der Electrochemie selbst vorteilhafte Anwendungen in der Galvanotechnik.

Die steigende Anwendung der Fluorverbindungen wird zu Preisreduktionen und damit zu einer weiteren erheblichen Ausdehnung dieser äußerst interessanten Fluorchemie führen, für deren Entwicklung die elektrochemische Fluorgewinnung die Grundlage bildet.

Elektrothermische Verfahren

Von den elektrothermischen Verfahren soll unter Weglassung der Eisen- und Stahl- bzw. Eisenlegierungsherstellung⁸⁰ nur auf einige mehr den Chemiker interessierende Verfahren hingewiesen werden. Auch auf diesem Gebiet stieg die Produktion durch den Kriegsbedarf seit 1939 sehr stark an.

Von den nichtmetallischen Produkten gilt dies für Phosphor⁸¹, Graphit, Korund, Quarz, Schwefelkohlenstoff und vor allem für Calciumcarbid. Von letzterem wurden in Deutschland bereits 1942 800 000 Jahrestonnen allein für die Weiterverarbeitung auch Acetylen produziert⁸², bedingt durch die enorme Entwicklung der

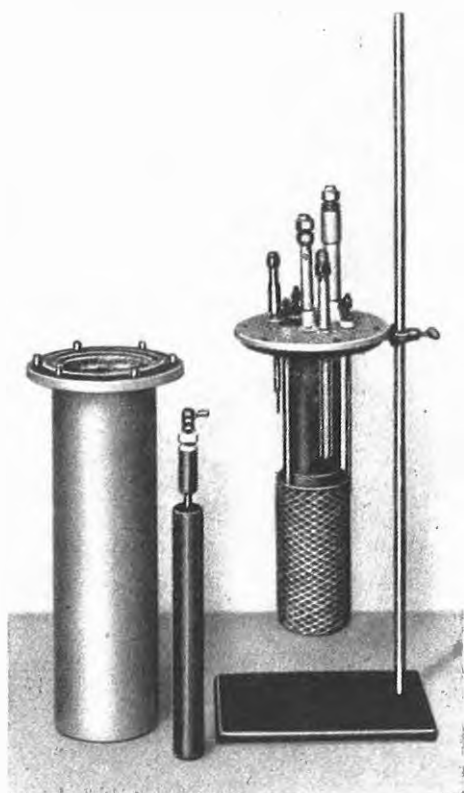


Abb. 4

Preis und die etwas schwierige Verarbeitbarkeit entgegenstehen. Ähnlich liegt es beim «Kel-F», zu dessen Herstellung man vom Trifluorchloräthylen ausgeht.

Die in voller Weiterentwicklung befindliche Fluorchemie läßt für die bisherigen und weiterhin zu syn-

⁷⁷ Elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Fluorocarbonen: siehe SIMONS und Mitarbeiter, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 47 (1949).

⁷⁸ YELTON, *Trans. Electrochem. Soc.* **90**, 331 (1946); RENFREW und LEWIS, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 870 (1946).

⁷⁹ Siehe auch Überblick von FINGER und READ, Report of Investigation No. 14, State of Illinois, Department of Registration and Education, 30 (1949); Fluorierung anorganischer Verbindungen: siehe EMELÉUS, *Annu. Rep. Progr. Chem.* **37**, 150 (1941); J. Barksdale, *Titanium* (New York 1949).

⁸⁰ GARTLAND, *Trans. Electrochem. Soc.* **88**, 121 (1945); CHESTNUT, *Trans. Electrochem. Soc.* **88**, 135 (1945); WISSMANN, *Trans. Electrochem. Soc.* **88**, 143 (1945); ELLEFSEN, *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 307 (1946); MERRITT, *Trans. Electrochem. Soc.* **91**, 147 (1947); CARTER und DONOHO, *Trans. Electrochem. Soc.* **91**, 167 (1947); OEHLER, *Schweiz. Bauztg.* **66**, 387 (1941); KOEHLER, *Principles and Applications of Electrochemistry*, 384 ff. (New York 1947); von PASCHKIS, *Industrial Electric Furnaces* (New York 1948); BARTH, *Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen* **1**, 244 (1948); RAIT und Mitarbeiter, *J. Iron Steel Inst. (London)* **162**, 57 (1949); DURRER, *J. Iron Steel Inst.* **156**, 257 (1949); FARMOUTH, *J. Electrochem. Soc.* **93**, 58 N (1948).

⁸¹ ZERGHIBEL und LUCAS, *Trans. Electrochem. Soc.* **81**, 97 (1942).

⁸² McCLURE und BATEMANN, *Chem. Eng. News* **25**, 3208, 3286 (1947); HARRLEY, *Chem. Eng. News* **27**, 2062 (1949); Erzeugung von Acetylen nach dem Lichtbogenverfahren: siehe BAUMANN, *Angew. Chem.* **B 20**, 257 (1948); ZOBEL, *Angew. Chem.* **B 20**, 260 (1948); FRITZ, *Z. Ver. deutsch. Ing.* **91**, 335 (1949).

neuen Acetylen-(REPPE-)Chemie. Die amerikanische und kanadische Erzeugung zusammen im Zweiten Weltkrieg betrug jährlich etwa 1 Mill. t.

Bei der elektrothermischen Gewinnung — und Weiterverarbeitung — der Metalle sind die Fortschritte der Vakuumm Metallurgie wesentlich ausgebaut worden⁸³.

Kalium läßt sich thermisch durch Reduktion seines Fluorides bei 1000—1150 °C mit CaC_2 gewinnen⁸⁴, Calcium durch Reduktion von CaO mit Al im Vakuum bei 1200 °C⁸⁵. Über die thermische Gewinnung von Beryllium wurde schon berichtet (Chimia 3, 292, 1949). Die elektrothermische Zinkgewinnung durch Reduktion seines Oxydes ist einwandfrei durchgebildet und liefert ein höchst reines Metall⁸⁶. Kobalt wird in Belgisch-Kongo elektrothermisch durch Reduktion als eine Legierung von 42 % Kobalt, Rest Kupfer, Eisen und Silicium, gewonnen und diese dann elektrolytisch raffiniert⁸⁷.

Die zahlreichen Versuche, Aluminium durch elektrothermische Reduktion von Tonerde herzustellen⁸⁸, haben bisher noch zu keinem Erfolg geführt. Die Schwierigkeiten sind vor allem darin begründet, daß die notwendige Reduktionstemperatur bereits zu nahe am Siedepunkt des Aluminiums liegt, und daß die Bildung von Aluminiumcarbid durch Rückoxydation des Aluminiums schwer zu vermeiden (wenn auch durch Silicium zu verringern) ist. Oberhalb 2300 °C zerfällt zwar das Al_4C_3 , so daß man theoretisch in diesem Temperaturgebiet arbeiten und den Aluminiumdampf schnell abschrecken könnte, doch sind die technischen Schwierigkeiten sehr groß. Es kommt dazu, daß im primären Reaktionsprodukt Al_2O_3 und Al_4C_3 sehr schwer zu trennen sind und zudem eventuell neben Al_4C_3 noch andere Verbindungen bzw. Mischkristallphasen vorhanden sein können. Phasentheoretische und thermodynamische Berechnungen und Untersuchungen darüber sind auch in der Schweiz mehrfach durchgeführt worden⁸⁹. Interessant ist auch die Bildung eines

flüchtigen Aluminiumsuboxydes AlO^{90} , welche vielleicht neue Wege bei der thermischen Reduktion weist.

Die geschilderten Schwierigkeiten der direkten thermischen Aluminiumerzeugung haben zu dem Ausweg geführt, Aluminiumlegierungen zu erschmelzen, z. B. nach einem Verfahren der LURGI-Thermie durch thermische Reduktion eines Gemisches von Kaolin-Tonerde-Quarz, wobei eine Al-Si-Legierung mit 30 % Silicium entsteht, die man in die eutektische «Silumin»-Legierung umwandeln kann⁹¹. Man hat in Deutschland auch Verfahren entwickelt⁹², bei welchen Aluminiumsilikate mit Kohle in einem elektrischen Flammenbogenofen zu Silumin mit etwa 60 % Al, Rest Si und etwas Fe, reduziert wurden. Aus der Legierung wird dann nach dem Zerkleinern das Aluminium mit Quecksilber oder geschmolzenem Mg extrahiert, wobei bei höheren Temperaturen und Drucken das Quecksilber etwa 40 % Al aufnimmt, das beim Abkühlen ausfällt. Verwendet man Magnesium, so wird dieses von der Legierung direkt durch Vakuumdestillation abgetrennt, der Si/Fe-Rückstand kann für die thermische Reduktion von MgO eine wirtschaftliche Verwendung finden. Eine andere bedeutungsvolle Quecksilber-Extraktionsmethode zur Gewinnung von Reinaluminium aus Leichtmetallschrot oder aus thermisch hergestellten Al-Vorlegierungen beschreibt SCHMIDT⁹³.

Im Gegensatz zum Aluminium ist die direkte thermische Gewinnung des Magnesiums durch Reduktion von MgO nach erheblichen Schwierigkeiten technisch mit Erfolg durchgeführt worden⁹⁴. Das dampfförmig anfallende Mg muß zur Verhinderung der Rückoxydation raschestens auf etwa 250 °C abgekühlt werden, was entweder mit Wasserstoff, Naturgas oder Mineralöl geschehen kann. Schwierig

Chim. Acta 17, 804 (1934); HÄRTER, Diss. TH Aachen (1936); TREADWELL, Schweiz. Arch. 6, 69 (1940); BRUNNER, Schweiz. Chem.-Ztg. 1945, 331.

⁸⁹ ZINTL, MORAWITZ und GASTINGER, Z. anorg. allg. Chem. 215, 12 (1940).

⁹¹ Siehe z. B. FIAT Final Rep. No. 992, 731; BIOS Final Rep. No. 279; Chem. Abstr. 43, 6146 (1949).

⁹² CIOS Final Report XXXII—21.

⁹³ SCHMIDT, Metall (Berlin) 3, 10 (1949), Referat: Chimia 3, 91 (1949); ferner MESSNER^{42a}, HOHN^{42a}.

⁹⁴ HANSGIRG, Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch 82, 111 (1934); FR. MÜLLER, Z. angew. Chem. 51, 221 (1938); SCHNEIDER, Metall u. Erz 39, 3 (1942); WELCH, Annu. Rep. Progr. Chem. 43, 131 (1947); DUNCAN, Amer. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. 1671 (1944); TEED, Bull. Inst. Min. Met. No. 479, 25 (1946); TREADWELL, AMMANN und ZÜRNER, Helv. Chim. Acta 19, 1255 (1936); MOSER und HEMMLER, Helv. Chim. Acta 26, 398 (1943); MANDERLI, MOSER und TREADWELL, Helv. Chim. Acta 27, 105 (1944); PERRET und RIETMANN, Helv. Chim. Acta 30, 218 (1947); IRMANN und TREADWELL, Helv. Chim. Acta 30, 775 (1947); IRMANN, Helv. Chim. Acta 31, 1584 (1948).

⁸³ Siehe z. B. KROLL, Trans. Electrochem. Soc. 87, 571 (1945); KROLL und SCHLECHTER, J. Electrochem. Soc. 93, 247 (1948); BAUKLOH, Technik 3, 471 (1948); über reinste Metalle: siehe GIESEN, Technik 2, 393 (1947); Ca-Carbid als Reduktionsmittel: siehe MOUTET, Bull. Soc. Chim. France, 237, 881 (1947); NELSON, Met. Ind. (London) 73, 343, 369, 373 (1948).

⁸⁴ FIAT Final Report No. 695.

⁸⁵ LOOMIS, Trans. Electrochem. Soc. 89, 207 (1946); MANDERLI, Diss. ETH Zürich (1947).

⁸⁶ FR. MÜLLER, Z. angew. Chem. 51, 221 (1938).

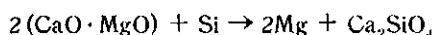
⁸⁷ WHITTMAN, J. Four Electr. 50, 55 (1947).

⁸⁸ SCHNEIDER, Metall u. Erz 39, 7 (1942).

⁸⁹ BRUNNER, Z. Elektrochem. 38, 55 (1932); BAUR, Z. Elektrochem. 38, 69 (1932); BAUR und BRUNNER, Z. Elektrochem. 40, 154 (1934); TREADWELL und TEREBESI, Helv. Chim. Acta 16, 922 (1933); TREADWELL und GYGER, Helv. Chim. Acta 17, 804, 896, 1420 (1934); TREADWELL und HARTNAGEL, Helv. Chim. Acta 17, 1384 (1934); TEREBESI, Helv.

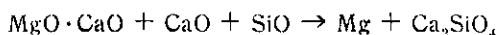
dabei ist noch die Überführung des entstehenden feinen Magnesiumstaubes in kompaktes Metall.

Von anderen Reduktionsverfahren kommen solche mit Calciumcarbid, Aluminium⁹⁵ und vor allem Silicium bzw. Ferrosilicium in Frage, von denen das letztere eine bedeutende Verwendung gefunden hat⁹⁶. Man kann dabei direkt von gebranntem Dolomit ausgehen und diesen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (etwa 1150° bis herunter zu 1000°C) nach



reduzieren, während das Calciumoxyd das primär entstehende SiO₂ zu Calciumorthosilikat bindet. Der calcinierte Dolomit und Ferrosilicium bzw. Silicium werden mit etwas Calciumfluorid brikettiert und in auf die Reaktionstemperatur erhitzten Stahlretorten unter Vakuum eingebracht.

Weitere technisch noch nicht durchprobte Möglichkeiten liegen in der Reduktion von MgCl₂ mit Wasserstoff oberhalb von 1000°C und schließlich in der Verwendung von Siliciummonoxyd⁹⁷ vor, welches bei 1300°C im Vakuum mit 99% Mg nach



liefert.

In den letzten Jahren sind wichtige Arbeiten über die Herstellung von Titan und Zirkonium⁹⁸ durchgeführt worden. Laboratoriumsmäßig wurde Titan hohen Reinheitsgrades durch Zersetzung von Titanjodiden hergestellt⁹⁹, jetzt technisch meist durch Reduktion von TiCl₄ (aus TiO₂) mit Magnesium bei etwa 750°C unter He- oder Ar-Atmosphäre. Das Reduktionsprodukt wird mit verdünnter HCl ausgelaugt und der Pulverrückstand bei 1000°C unter hohem Vakuum gesintert. Zirkon gewinnt man auf ähnlichem Wege durch Reduktion von ZrCl₄¹⁰⁰, welches man aus Zirkonsand über die anschließende Chlorierung des Carbids gewinnt. Nur

läßt man hier ZrCl₄ in Dampfform mit Mg reagieren und trennt das entstehende Gemisch nicht durch Auslaugen, sondern durch Destillation im Hochvakuum¹⁰¹.

Zweifellos besitzen Titan und Zirkonium, wenn ihre Herstellung verbilligt wird, große Entwicklungsmöglichkeiten. Titan hat große Bedeutung¹⁰² als Bestandteil für Legierungen mit hoher Warm- und mechanischer Festigkeit, ferner zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften von Permanentmagneten, zur Kornverfeinerung von Al-Legierungen, als sparsamer Ersatz von Vanadium in der Stahlerzeugung (0,04% Ti ersetzen 0,1% V) usw. Von Vorlegierungen sind Ferrotitan (mit 20–40% Ti) und Titanaluminium wichtig. Das äußerst harte Titan-carbid benutzt man in der Hartmetallerzeugung. Die wichtige kornverfeinernde Wirkung von Zirkon in Magnesiumlegierungen wurde schon erwähnt (siehe *Chimia* 3, 291, 1949).

Titan überzieht sich ähnlich wie Aluminium an der Luft mit einer schützenden Oxydschicht und läßt sich auch anodisch oxydieren. Gegen Salz- und Schwefelsäure ist es nur in niederen Konzentrationen ganz beständig, dagegen beständig gegen konzentrierte Salpetersäure. Zirkon ist relativ beständig gegen HCl, HNO₃, und gegen Phosphorsäure wesentlich beständiger als V2A-Stahl, gegen Alkali beständiger als Tantal. Von konzentrierter H₂SO₄ wird es bei höherer Temperatur angegriffen.

Tantal und Niob, die durch eine Reihe hervorragender Eigenschaften ausgezeichnet und sehr korrosionsbeständig sind, lassen sich nach neueren Untersuchungen durch Reduktion ihrer Pentachloride als Metall und auch als Legierungen nicht nur auf Drähten, sondern auch auf metallischen und nichtmetallischen größeren Werkstücken festhaftend abscheiden.

Elektrochemische Gasreaktionen

befinden sich noch im Anfangsstadium der Durchforschung, so daß hier nur auf einige Sammelreferate verwiesen werden soll^{103, 104}.

¹⁰¹ Weiteres über Zr, auch Eigenschaften: siehe z. B. KROLL und Mitarbeiter, *Trans. Electrochem. Soc.* 92, 99 (1947); *J. Electrochem. Soc.* 94, 1 (1948), 96, 158 (1949); GULDNER und WOOTEN, *J. Electrochem. Soc.* 93, 223 (1948); ALUUTT und SCHEER, *Trans. Electrochem. Soc.* 88, 195 (1945); ROGERS, *Trans. Electrochem. Soc.* 88, 207 (1945) [in Vakuumröhren, und Zirkonhydrid]; HAYES und ROBERSON, *J. Electrochem. Soc.* 96, 142 (1949).

¹⁰² Siehe auch *Techn. Rdsch.* Nr. 35 (1949); FONTANA, *Ind. Eng. Chem.* 41, 77 A (1949).

¹⁰³ POWELL, CAMPBELL und GONSER, *J. Electrochem. Soc.* 93, 258 (1948).

¹⁰⁴ GLOCKLER, *Trans. Electrochem. Soc.* 89, 34 (1946), 91, 37 (1947); COTTON, *Trans. Electrochem. Soc.* 90, 3 (1946).

⁹⁵ Siehe TEED¹⁴.

⁹⁶ SCHNEIDER⁹⁴; theoretische Untersuchungen: siehe auch PIDGEON und KING, *Disc. Faraday Soc.* No. 4, 197 (1948).

⁹⁷ ZINTL und Mitarbeiter, *Z. anorg. allg. Chem.* 245, 1 (1940).

⁹⁸ KROLL, SCHLECHTER und YARKES, *Trans. Electrochem. Soc.* 89, 263 (1946); KROLL und SCHLECHTER, *Met. Ind. (London)* 69, 329 (1946); VON ZEPPELIN, *Metall u. Erz* 40, 252 (1943); KROLL und SCHLECHTER, *US Bur. Min. Inform. Circ.* 7341 (1946); WAGGAMAN und GEE, *Chem. Eng. News* 26, 377 (1948); WYSS, *Ann. Chim. [2]* 3, 215 (1948); BRACE, *J. Electrochem. Soc.* 94, 170 (1948); POTVIN und FARNHAM, *Trans. Canad. Inst. Min. Met.* 49, 516 (1946); GEE und GOLDEN, *Ind. Eng. Chem.* 41, 1668 (1949) [Korrosionsverhalten]; LILLIENDAHL und RENTSCHLER, *Trans. Electrochem. Soc.* 91, 285 (1947); WORNER, *Metallurgia* 40, 69 (1949); JAFFEE, *J. Metals* 1, No. 7, 6 (1949).

⁹⁹ CAMPBELL und Mitarbeiter, *J. Electrochem. Soc.* 93, 271 (1948) [mit Angabe der physikalischen Eigenschaften].

¹⁰⁰ Reinigung von ZrCl₄: Säurefabrik Schweizerhall, Schweiz. Pat. 250 071.