Leibniz Online 06/2009
Zeitschrift der Leibniz-Sozietät e. V.
ISSN 1863-3285
http://www.leibniz-sozietaet.de

F^3

S A L Z B I L D N E R

LOTHAR **KOLDITZ** zum 80. Geburtstag

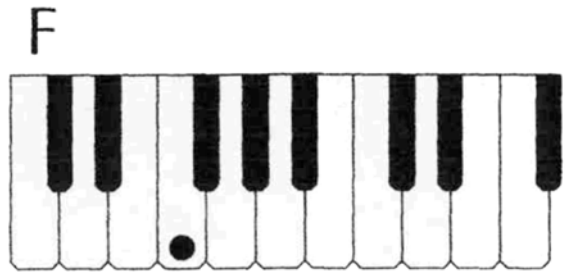
Hans-Heinz EMONS Goslar 2009

Vortrag auf der Plenarsitzung der Leibniz-Sozietät der Wissenschaften
Berlin, 08.10.2009

Einleitung

Sehr geehrter Herr Kolditz, lieber Lothar,
sehr geehrter Herr Präsident, verehrte Anwesende!

Das erste "F" ist ein musikalisches, das den Geiger und Hornisten – unseren Jubilar – über Jahrzehnte begleitet hat.



Georg Friedrich HÄNDEL:
Orgelkonzert *in F* aus op. 4 Nr.4

Johann Sebastian BACH:
Brandenburgische Konzerte 1+2, *F-Dur*
BWV 1046,1047

Wolfgang Amadeus MOZART:
Klavierkonzert *F-Dur* "Krönungskonzert II",
Köchel-Verz. 459

Ludwig van BEETHOVEN:
6. Sinfonie "Pastorale" *F-Dur*, op.68;
8. Sinfonie *F-Dur*, op.93

Robert SCHUMANN:
Konzertstück für 4 Hörner und großes Orchester
F-Dur, Op.86

Johannes BRAHMS:
3. Sinfonie *F-Dur* , Op.90

Pjotr TSCHAIKOWSKIJ:
4. Sinfonie *F-Moll*, op.36

George GERSHWIN:
Konzert *in F* für Klavier und Orchester

Abb. 1: Ausgewählte musikalische Werke in F-Dur und -Moll

Der Blick in die Musikliteratur unterstreicht die Bedeutung des "F" in Dur und Moll von HÄNDEL's Orgelkonzert über MOZART's Krönungskonzert II bis zu GERSHWIN's wunderbarem Konzert für Klavier und Orchester.
Der Musikwissenschaftler Christoph RUEGER (1) beschreibt die achte Sinfonie von BEETHOVEN als durchweg heiter, lebensfroh ja humorig. "Was sich zuvor in Einzelsätzen etwa der "Pastorale" andeutet, wird hier zu einem kompletten Bekenntnis zu den hellen Seiten des Daseins." ... und weiter ... "Andererseits entspricht eine späte Komposition Franz SCHUBERT's für Klavier zu vier Händen – die F-Moll-Fantasie – einem Stimmungsgemälde beklemmender Süße, packender Dramatik und erschütternder Tragik."

Wenn ich auch das Repertoire der musizierenden Berliner Chemiker – übrigens unter maßgeblicher Mitwirkung unseres ehemaligen Generalsekretärs der Akademie Günter RIENÄCKER – einer über Jahre wohlbekannten Institution, die das vielfältige musikalische Engagement der Naturwissenschaftler bestätigte – nicht so gut kenne, glaube ich doch, daß die ersten Takte aus dem Allegro des 2. Brandenburgischen Konzert in F-Dur eine passende Einstimmung darstellten. Der Anlaß zur Komposition ist nicht eindeutig bekannt, steht aber sicher im Zusammenhang mit BACH's Beziehungen zum Markgrafen Christian Ludwig von BRANDENBURG:

Halogene-Salzbildner

Die Elemente der 7. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente werden unter dem Namen *Halogene – Salzbildner* zusammengefaßt:

Element	Symbol	Häufigkeit [Gewichts-%]	entdeckt [Jahr]
FLUOR	F	$9x10^{-2}$	1886
CHLOR	Cl	$5.5 - 6.5x10^{-2}$	1769 / 1774
BROM	Br	1.6×10^{-4}	1826
IOD	I	3.0×10^{-5}	1811 / 1813
ASTAT(in)	At	Halbwertzeit von $^{210}_{85}At$ = 8,2 h; dieses Isotop ist in natürlichen Zerfallsreihen nachgewiesen	1943

Abb. 2: 7. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente " Halogene"

An erster Stelle tritt uns das zweite „F" – Fluor – entgegen. Wenn es auch eine kritisch zu betrachtende Einschränkung des vielschichtigen chemischen Lebenswerkes von Lothar KOLDITZ ist, so zeigen doch seine Publikationen die besondere Zuneigung zur Chemie dieses Elementes. Schon die ersten Sitzungsberichte Bd.1/2 und 7 unserer Sozietät bestätigen diese Aussage mit den Beiträgen "Rohstoffe und Energie" und "Zur Chemie des Fluors" (2).
Die Häufigkeit der Halogene in der Erdkruste weist das Fluor stets an erster Stelle aus, wenn auch die Werte für Fluor und Chlor in der Literatur beachtlich streuen. Astat soll als radioaktives Element in diesem Zusammenhang unberücksichtigt bleiben.
Obwohl der Fluoranteil bezogen auf den Weltvorrat im Apatit größer als im Flußspat ist, ist letzterer der bestimmende Rohstoff, vermarktet als Metallurgischer Spat mit einem CaF_2-Anteil von < 85%, als Säurespat mit mindestens 96% sowie als Spezialspat z.B. für die optische Industrie mit > 99,99%, u. a. für die Hochenergie-Lasersysteme.

Abb. 3: Flußspat – Hauptbestandteil Calciumfluorid (CaF2)

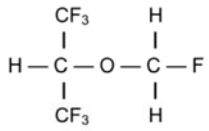
Die jährliche Gewinnung liegt bei 5.5 Mio t, Marktführer sind China, Mexiko und Chile. Deutschland spielt mit seinen kleinen verstreuten Lagerstätten u. a. auch in Sachsen und Thüringen keine Rolle. Die Gewinnung lag Anfang dieses Jahrzehntes bei 20-30 000 t/Jahr. Noch in diesem Jahr las ich, als Bestätigung dessen was L. KOLDITZ 1995 schrieb, daß

Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen in der Natur nur vereinzelt vorkommen. Eine dieser Verbindungen ist das außerordentlich giftige und wasserlösliche Natriummonofluoroacetat. Südafrikanische Rinder können Gräser sehr gut unterscheiden und meiden prinzipiell solche, die diesen Stoff enthalten. Synthetisch gibt es eine Vielzahl von F-C-Verbindungen und hier sei nur an die hohe physiologische Wirksamkeit niedrigfluorierter Kohlenstoff-Verbindungen (Fluorpharmaka) und an die perfluorierten Kohlenstoff-Verbindungen (Blutersatzstoffe) erinnert. Bei meinen mehrfachen operativen Eingriffen in den letzten Jahren hatte ich im Gegensatz zu früheren Erfahrungen einen sehr akzeptablen anästhesistischen Verlauf – kurze Aufwachzeiten, keine Nachwirkungen.

Sevofluran

Bezeichnung: Fluormethyl-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propylether, Sevorane®

Strukturformel:

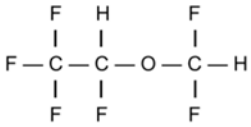


Stoffeigenschaften: Farblose Flüssigkeit mit etherartigem Geruch, nicht entflammbar.

Desfluran

Bezeichnung: 1,2,2,2-tetrafluorethyl-difluormethyl-ether, I-653, Suprane®

Strukturformel:



Stoffeigenschaften Stechender, reizender Geruch.

Abb.4: Fluorhaltige Narkosemittel Desfluran, Sevofluran

Bei den zugesetzten Narkosemitteln handelte es sich um hochfluorierte Äther, die in der Schweiz entwickelt und in Deutschland etwa ab 2004 schrittweise eingesetzt wurden.
Beim Chlor seien die Mineralsalze hervorgehoben.
Von dem seit Jahrtausenden bekannten Natriumchlorid (3), im täglichen Sprachgebrauch als "SALZ" und damit mit dem Namen der ganzen Stoffklasse bezeichnet, werden heute in über 80 Ländern etwa 200 Mio t/Jahr gewonnen und wie der Stammbaum zeigt , in über 80 Branchen eingesetzt bzw. weiter verarbeitet.

Abb.5: Steinsalz – Natriumchlorid (NaCl)

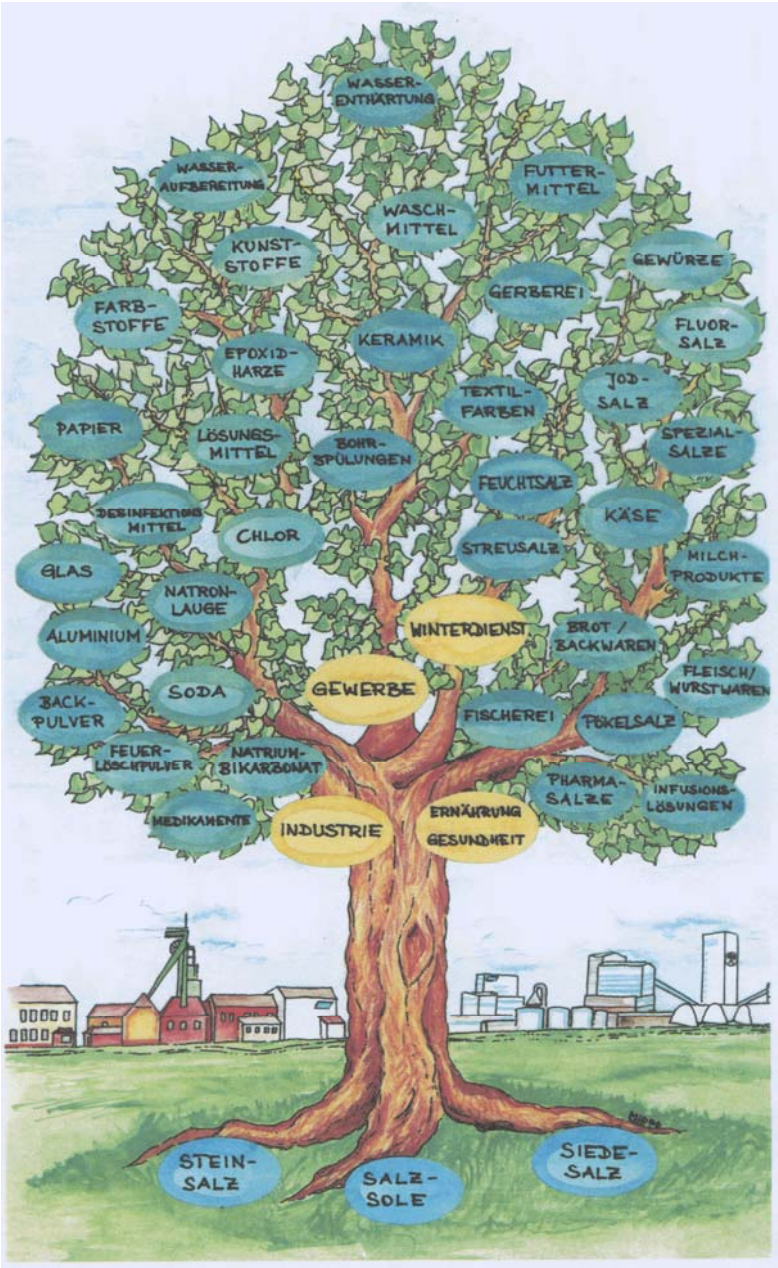


Abb. 6: Natriumchlorid-Stammbaum

Nur etwa 10% des Salzes gehen in die Ernährung im weitesten Sinne, z.B. auch Konservierung. In der Chemischen Industrie werden in unserem Land u. a. über 5 Mio t Chlor und etwa 2.3 Mio t Salzsäure – berechnet auf 100% HCl – im Jahr produziert .

Deutschland ist in Europa führend, dabei international weit verflochten, "esco" produziert ca. 450 Salzsorten.

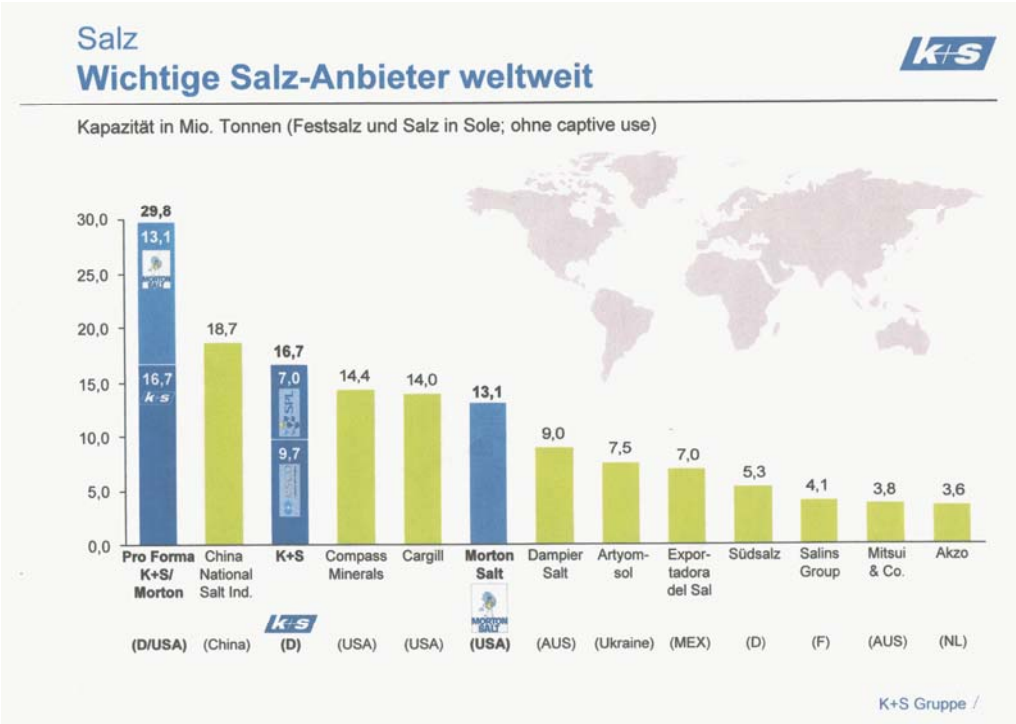
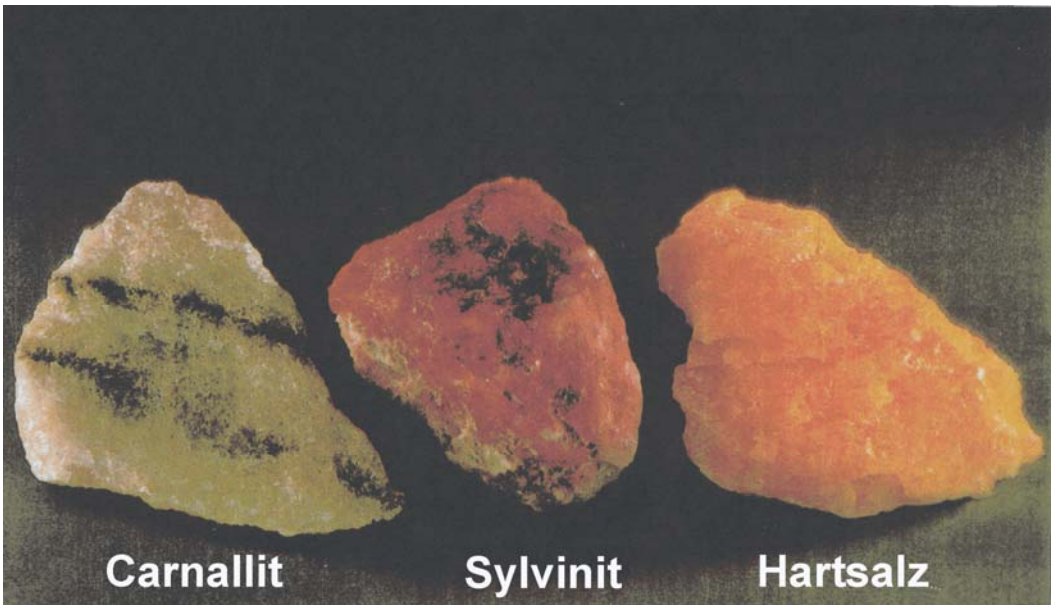


Abb. 7: Wichtige Salz-Anbieter weltweit

In Mitteldeutschland wurden 1856 erstmalig in der Welt Kalirohsalze – Sylvinit, Hartsalz, Carnallitit – abgebaut und zu Düngemitteln verarbeitet (4).



Carnallit	Sylvinit	Hartsalz
	besteht aus	
Kaliumchlorid (KCl)	Kaliumchlorid (KCl)	Kaliumchlorid (KCl)
Natriumchlorid (NaCl)	Natriumchlorid (NaCl)	Natriumchlorid (NaCl)
Magnesiumchlorid ($MgCl_2$)		Kieserit ($MgSO_4 \bullet H_2O$)
K_2O-Gehalt 10 – 12 %	K_2O-Gehalt 15 – 25 %	K_2O-Gehalt 10 – 15 %
MgO-Gehalt 7,5 – 15 %		MgO-Gehalt 3 – 12 %

Abb. 8: Kalirohsalze

Heute werden in der Welt etwa 30 Mio t K_2O (Verrechnungseinheit) erzeugt.

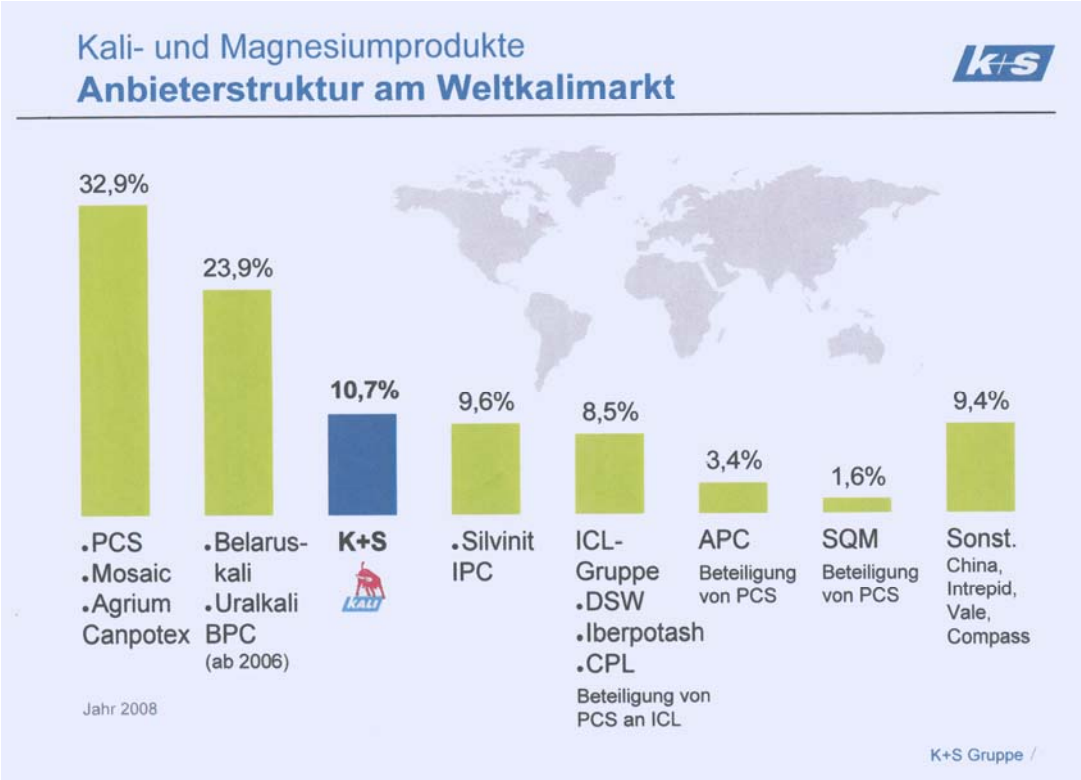


Abb. 9: Kali- und Magnesiumprodukte, Anbieterstruktur am Weltmarkt

Deutschland ist mit 10.7% (2008) daran beteiligt. Das einzige nach dem 2.Weltkrieg neu aufgebaute Kaliwerk entstand in der DDR auf der Scholle von Calförde nördlich von Magdeburg. Zielitz ist heute das größte Einzelwerk in der Bundesrepublik und verarbeitet über 10 Mio t Rohsalz/Jahr.
Der Finanzbericht 2008 der Kali+Salz-Gruppe weist gegenüber 2007 sowohl für die Gruppe als auch für die K-Mg-Produkte eine bedeutende Umsatzsteigerung aus. Dabei waren bei einer Produktionskapazität von 9.5 Mio t K-Mg-Düngemitteln die Produktionssteigerungen gegenüber den horrent gestiegenen Preisen und der Erweiterung des Sortiments nicht so entscheidend beteiligt. Seit Ende 2008 fallen die Absatzzahlen sehr deutlich bis zur Kurzarbeit in den Werken. "Chem-Manager"(5) schreibt:"K+S ist in die roten Zahlen gerutscht, weil die Bauern in der Wirtschaftskrise weniger Dünger auf ihre Felder ausbringen.“ Unter dem Strich wies K+S im 2.Quartal einen Verlust von 30.2 Mio Euro aus nach 226.2 Mio Euro Gewinn im Vorjahresquartal."

Dieser Exkurs sei abgerundet mit den Produktionszahlen für Brom mit über 370 000 t/Jahr – Hauptproduzenten sind die USA und Israel – und Jod mit etwa 16 700 t/Jahr – weit am stärksten beteiligt ist Japan gefolgt von Chile.

Geschmolzene Salze (6)

Unter geschmolzenen Elektrolyten versteht man Flüssigkeiten, die ganz oder überwiegend aus beweglichen Kationen und Anionen aufgebaut sind. Nahezu alle Salze, ferner die meisten Oxide, Hydroxide und Sulfide zeigen in geschmolzenem Zustand Eigenschaften, die in erster Linie durch die interionische Wechselwirkung der vorhandenen Ladungsträger bestimmt werden. Es ist einleuchtend, daß sich daher besonders die elektrischen Eigenschaften von denen anderer Flüssigkeiten unterscheiden. So liegt die elektrische Leitfähigkeit um Größenordnungen höher als die von Elektrolytlösungen.
Aus den Eigenschaften der Schmelzen wie gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit, niedrige Viskosität und Oberflächenspannung, breiter Temperaturbereich des flüssigen Zustandes, relativ geringe Dampfdrucke, hohes Lösevermögen für Metalle, Oxide, Gase resultiert ein weiter Anwendungsbereich in der Technik.

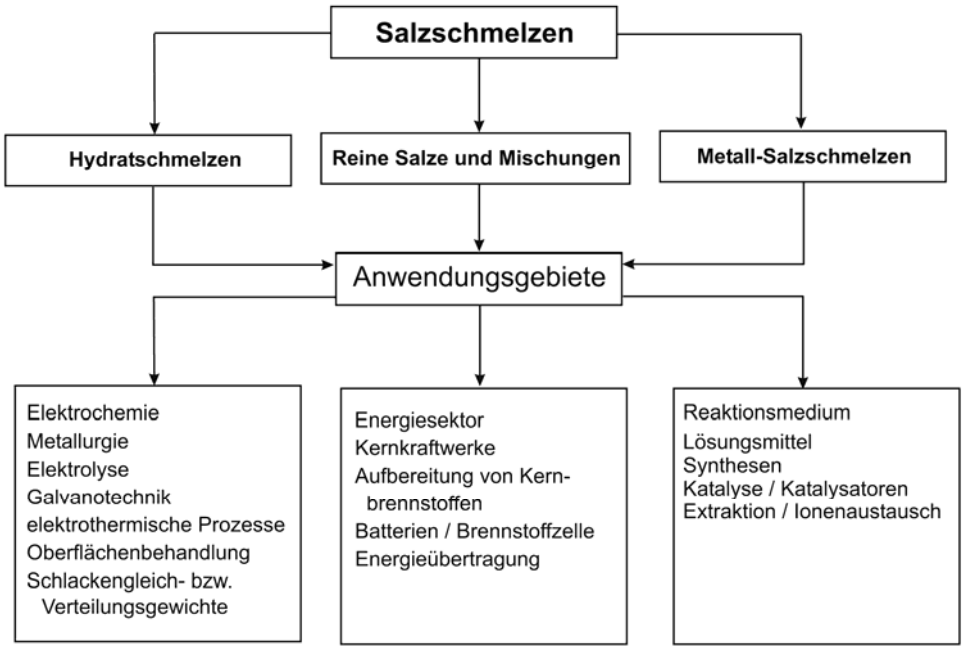


Abb.10: Anwendungsgebiete von Salzschmelzen

Die experimentelle und theoretische Forschung über geschmolzene Salze nahm ihren Ausgangspunkt bei der Schmelzflußelektrolyse, wurde doch eine Reihe von Metallen erstmalig über die Elektrolyse geschmolzener Chloride oder Hydroxide dargestellt. Die Herausbildung der Chemie und Elektrochemie geschmolzener Salze als ein relativ selbständiges, durch spezifische experimentelle Methoden und teilweise eigene theoretische Ansätze gekennzeichnetes Untersuchungsgebiet setzte in den 40er, besonders in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts ein.

Neben dem Bestreben, die wissenschaftliche Basis z.B. für eine Optimierung der Schmelzflußelektrolysen zu schaffen, den ersten Ansätzen für den Molten-Salts-Reactor und der Verwendung von Ionenflüssigkeiten als Reaktionsmedien, zogen die geschmolzenen Salze besonders aus der Sicht der Entwicklung allgemeiner Strukturmodelle für Flüssigkeiten die Aufmerksamkeit auf sich, decken sie doch u. a. einen Temperaturbereich von über 2500°C ab.

DAVY	1807	Na	Elektrolyse von NaOH
DAVY	1808	Mg, Ca Sr, Ba	Elektrolyse der Chloride
DAVY	1808	B	Elektrolyse von B_2O_3
BUNSEN, MATTHIESEN	1855	Li	Elektrolyse von LiCl
HILLEBRAND, NORTON	1875	La	Elektrolyse von $LaCl_3$

Abb.11: Schmelzflußelektrolytische Darstellung von Elementen

Über das sehr aktuelle Gebiet des Einsatzes von Salz- und Salzhydratschmelzen als Wärme- und Energiespeicher hat W. VOIGT, TU Bergakademie Freiberg, ja in diesem Jahr in der Klasse Naturwissenschaften berichtet.

Ein Teilgebiet dieser Forschungsrichtung betrachtet die Wechselbeziehungen zwischen Metallen und ihren Salzen im geschmolzenen Zustand (7). Nach den schon dargelegten Anfängen im 19.Jahrhundert begann eine neue Phase der Untersuchungen vor etwa 60 Jahren, sehr oft abgeleitet aus Problemen der Reaktortechnik, der Brennstoffelemente und der Werkstoffwissenschaften.
Wenden wir uns der Auflösung der Metalle in Salzschmelzen zu. Als Beispiel seien die

Alkalimetall-Alkalimetallhalogenid-Systeme angeführt.

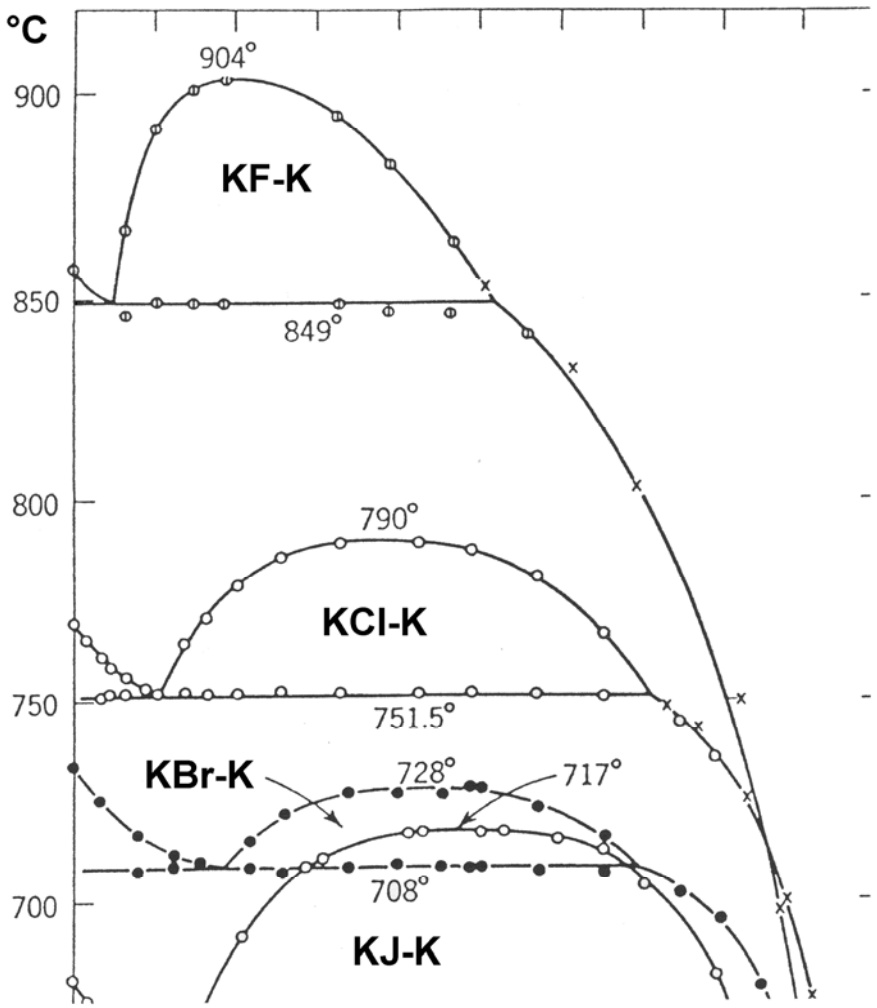


Abb.12: Schmelzdiagramme der Kalium-Kaliumhalogenid-Systeme

Die Schmelzpunkte der Metalle liegen sehr viel niedriger als die ihrer Salze und sind daher nicht mit eingezeichnet. Die Löslichkeit der Salze in den geschmolzenen Metallen nimmt mit Erhöhung der Temperatur sehr stark zu, während die eutektische Lösung praktisch dem reinen Metall entspricht. Oberhalb der kritischen Lösungstemperatur wird die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen gleich. Bei Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit in den genannten Systemen zeigt sich eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit der Schmelze bei Zugabe des Metalls. Dieser Anteil variiert sehr stark von System zu System. Im Kaliumiodid wird z.B. bei 42% Kalium ein 400mal größerer Wert als für das reine Salz gefunden, was einem elektronischen Anteil von über 99.5% entspricht.

Einige Bemerkungen seien zu den Erdalkalimetall-Systemen gemacht, da die beträchtliche Löslichkeit dieser Metalle in ihren geschmolzenen Halogeniden sehr unterschiedlich interpretiert wurde. Die nächste Abbildung zeigt als Beispiel das Calcium-Calciumfluorid-System.

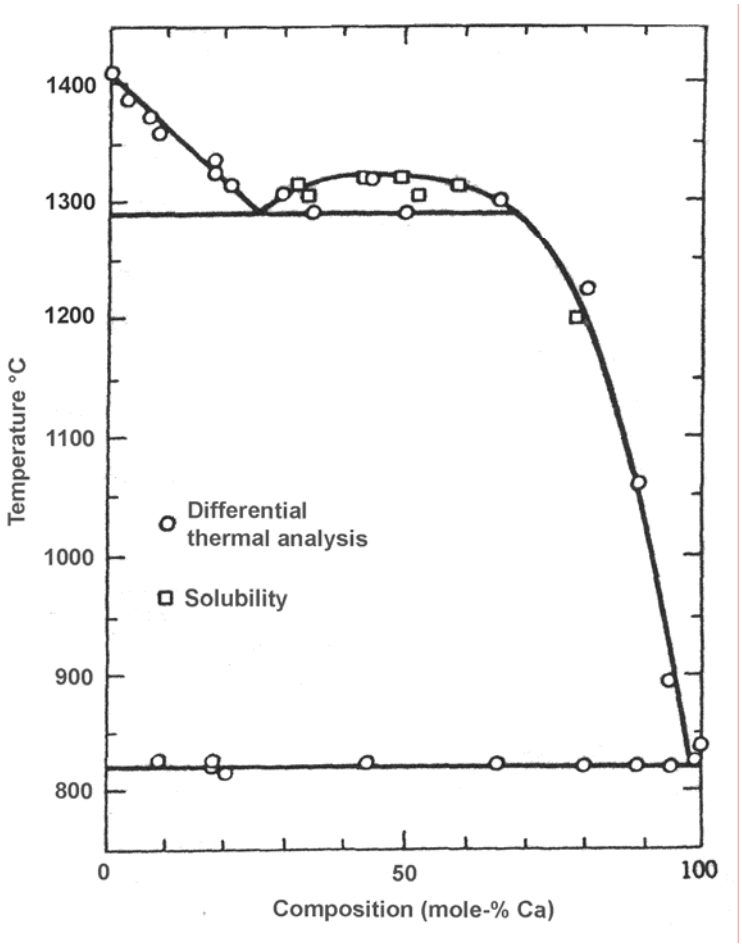


Abb.13: Das System Calcium-Calciumfluorid

Frühere Arbeiten beschrieben beim Zusammenschmelzen der Halogenide mit dem entsprechenden Metall die Bildung stark gefärbter, niederer Halogenide wie Calcium-I-chlorid (CaCl). Auf Grund der experimentellen Schwierigkeiten gab es zu den Auflösungsvorgängen recht unterschiedliche Auffassungen. Auch wir waren manchem Fehler erlegen, konnten dann aber beweisen, daß es sich um eine neue Verbindungsgruppe – die Erdalkalinitridhalogenide – handelte, wobei die Färbung einschließlich der Intensität durch das gelöste Metall bestimmt wird.
Heute können wir zusammenfassend sagen:
Die Löslichkeit der Salze in den geschmolzenen Metallen ist sehr gering. Die Löslichkeit der Metalle wird durch zwei Faktoren beeinflußt *1.* mit Zunahme des Atomradius des Metalls steigt die Löslichkeit bei gleichem Anion, also bei den Erdalkalimetallen vom Magnesium zum Barium; *2.* bei gleichem Metall nimmt die Löslichkeit im allgemeinen vom Chlorid zum Jodid zu. Die Fluoride verhalten sich nicht immer konform.

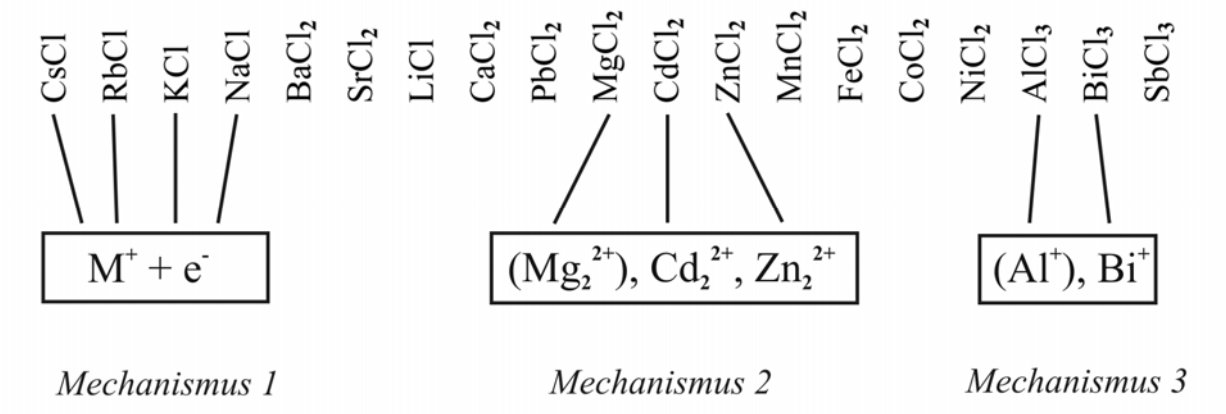


Abb.14: "Aciditätsreihe" und Mechanismen der Metallauflösung

Für die Auflösung der Metalle diskutieren wir vorrangig drei Mechanismen

1. Ionisation des Metalls und Einbau der freien Elektronen in das Quasigitter der Schmelze,
2. Auflösung des Metalls unter der Bildung dimerer oder oligomerer Ionen,
3. Auflösung des Metalls unter Bildung niederwertiger Ionen (Subionen).

Aus der Kenntnis des Zustandes des gelösten Metalls ergeben sich z.B. wichtige Rückschlüsse auf die Elektrodenreaktionen, die für eine exakte Berechnung der Stromausbeuten bei technischen Elektrolysen erforderlich sind. Da unter technischen Bedingungen die Anwesenheit von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff nicht ausgeschlossen werden kann, bilden sich durch Nebenreaktionen unerwünschte Reaktionsprodukte mit den Metallen wie Metallhydrid- und Metallnitridhalogenide.

Aus der Abbildung geht hervor, daß die Alkalimetalle sich unter Abgabe freier Elektronen auflösen. Für Zink und Cadmium konnten dimere Ionen nachgewiesen werden, dies ist bei Magnesium sehr wahrscheinlich aber noch nicht sicher. Vom Barium über Strontium und Calcium fanden wir eine zunehmende Lokalisierung der Elektronen des gelösten Metalls, was mit einem Übergang zur Dimerenbildung in Übereinstimmung stehen würde. Für Wismut wird die Auflösung schließlich mit der Bildung von Bi -Ionen erklärt. Es liegt offensichtlich von links nach rechts ein kontinuierlicher Übergang von Mechanismus 1 über 2 nach 3 vor. Dies bestätigen auch Leitfähigkeitsmessungen.

Während sich auf der einen Seite aus der Löslichkeit von Metallen in Salzschmelzen viele neuartige Synthesewege ergaben und ergeben, wirkt sich die Metalllöslichkeit bei anderen Prozessen – besonders bei der Schmelzflußelektrolyse – negativ aus. Eine Möglichkeit der Beeinflussung bietet die Veränderung der Zusammensetzung der Schmelze. Wir untersuchten u. a. den Zusatz von anderen Salzen und kamen damit naturgemäß zu Kationen- und Anionen-Austauschreaktionen, so auch bei den Halogeniden und damit auch zu den Arbeiten von Lothar Kolditz über Austauschreaktionen, speziell der Halogenide u. a. unter Beteiligung von Schmelzen.

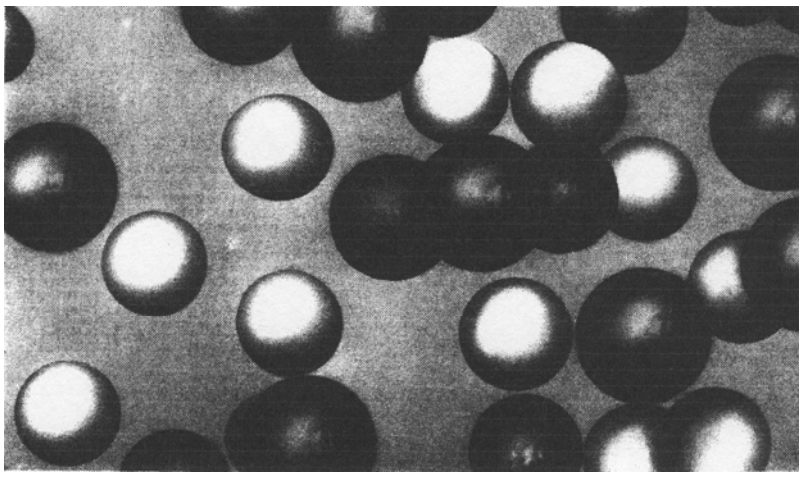


Abb.15a: Struktur von geschmolzenem Kaliumchlorid MD-Rechnungen

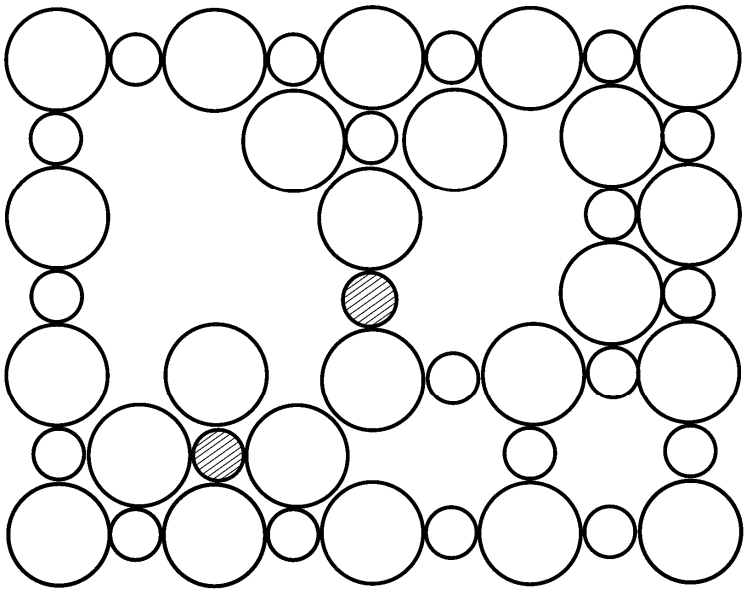


Abb.1b5: Modifiziertes Leerstellenmodell für "Geschmolzene Salze"

Das vereinfachte Modell möge den Einfluß von Fremdsalzen verdeutlichen. Die großen Kreise sind die Anionen, die kleinen die Kationen. Die Metallauflösung wird, wie dargelegt, durch die Wechselbeziehung Kation-Metall bestimmt. Behindere ich diese Beziehung z.B. durch eine Verstärkung der Kation-Anion-Wechselwirkung bis zur Komplexbildung, wird die Metallauflösung reduziert. Tatsächlich nimmt die Löslichkeit der Erdalkalimetalle in ihren Halogeniden durch Zugabe von Alkali-Halogeniden ab. Für die Löslichkeitsbeeinflussung von Cadmium in Cadmiumchlorid konnte gezeigt werden, daß KCl die Löslichkeit stark erniedrigt, während $CaCl_2$ nur eine geringe und $CaCl_3$ keine Wirkung ausübt.

Aluminium

Wie lassen sich die grundlegenden Aussagen auf eine weltweit bedeutende Technologie – die Schmelzflußelektrolyse von Aluminium übertragen?
Mit Beginn der 70er Jahre entwickelte sich zwischem dem "Mekka" der Aluminiumforschung in Norwegen speziell in Trondheim und Oslo und uns "Salzschmelzern" in Merseburg und Freiberg eine enge, fruchtbare Zusammenarbeit, die bis heute besteht. Ein Ausdruck der internationalen Akzeptanz der Norweger bestätigt der in diesem Sommer zum 28. mal durchgeführte internationale Kurs über die Process Metallurgy of Aluminium, früher geleitet von unserem verstorbenen Akademiemitglied Kay GRJOTHEIM, nunmehr seit Jahren von Harald ØYE (9).
Aluminium ist mit über 8% das dritthäufigste Element in der Erdkruste nach Sauerstoff und Silicium und wurde 1825 von OERSTEDT und 1827 von WÖHLER entdeckt. Das Verwitterungsprodukt der Tone – der Bauxit – wird zu über 90% zu Aluminiumoxid verarbeitet. Die Weltförderung beträgt etwa 110 Mio t/Jahr, Hauptfördergebiete sind Australien (~ 38%), Südamerika und Asien. Die Weltproduktion an Primäraluminium liegt in der Größenordnung von 40 Mio. t/Jahr, z. Z. jedoch stark abfallend.

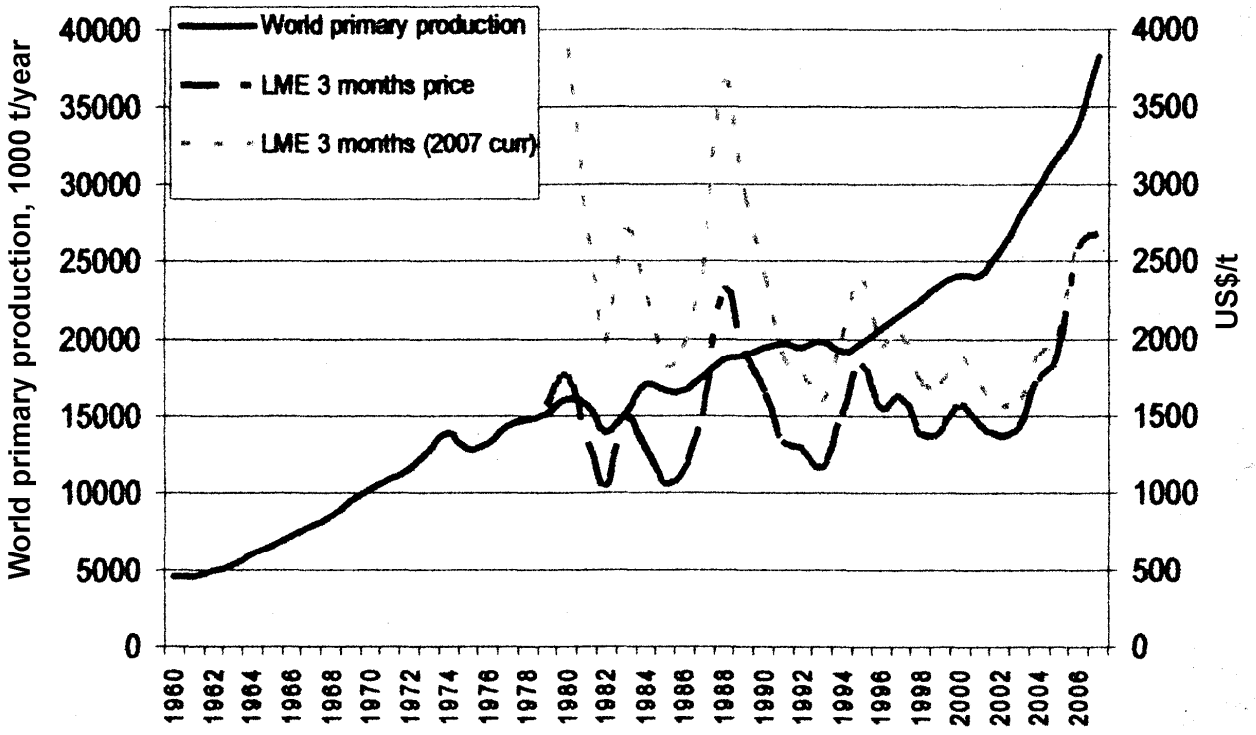
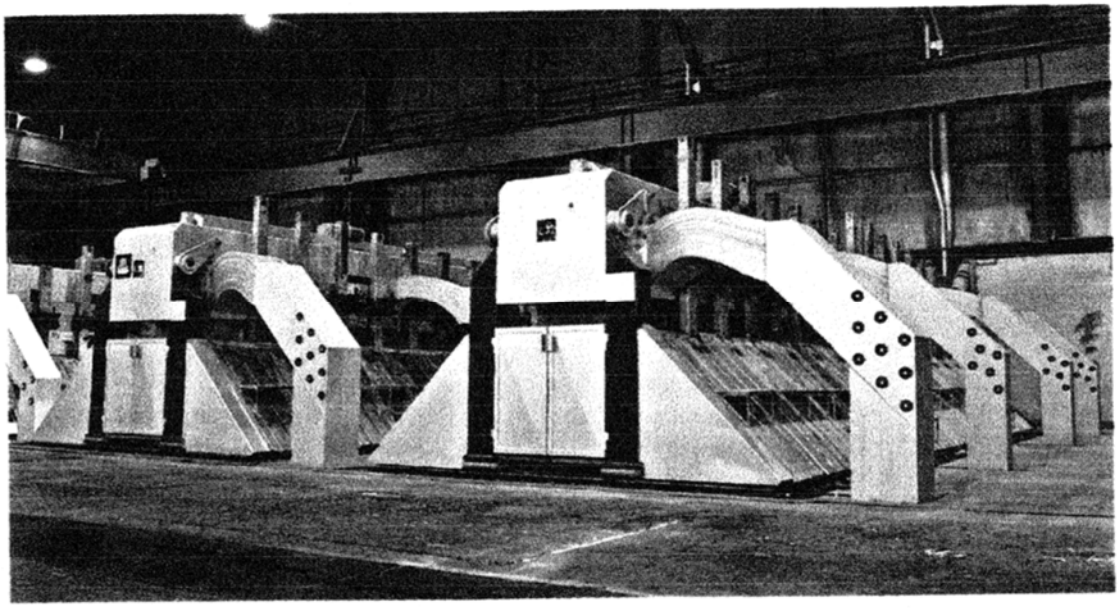


Abb.16: Weltproduktion an Primäraluminium

Die Aluminium-Erzeugung ist ein sehr energieaufwendiger Prozeß. Der Anteil der Energiekosten an den Herstellungskosten liegt bei 25-30% in den modernsten Anlagen. Durch die intensiven Forschungsarbeiten sank der Energieaufwand in den letzten 2 Jahrzehnten von 19 auf heute 11 kWh/kg Al. Seit der Patenterteilung 1886 an den Franzosen HÉRAULT und den Amerikaner HALL bestimmt der nach ihnen benannte Prozeß die Aluminiumgewinnung. Alle vielfältigen Versuche, andere Wege zu gehen, blieben erfolglos.



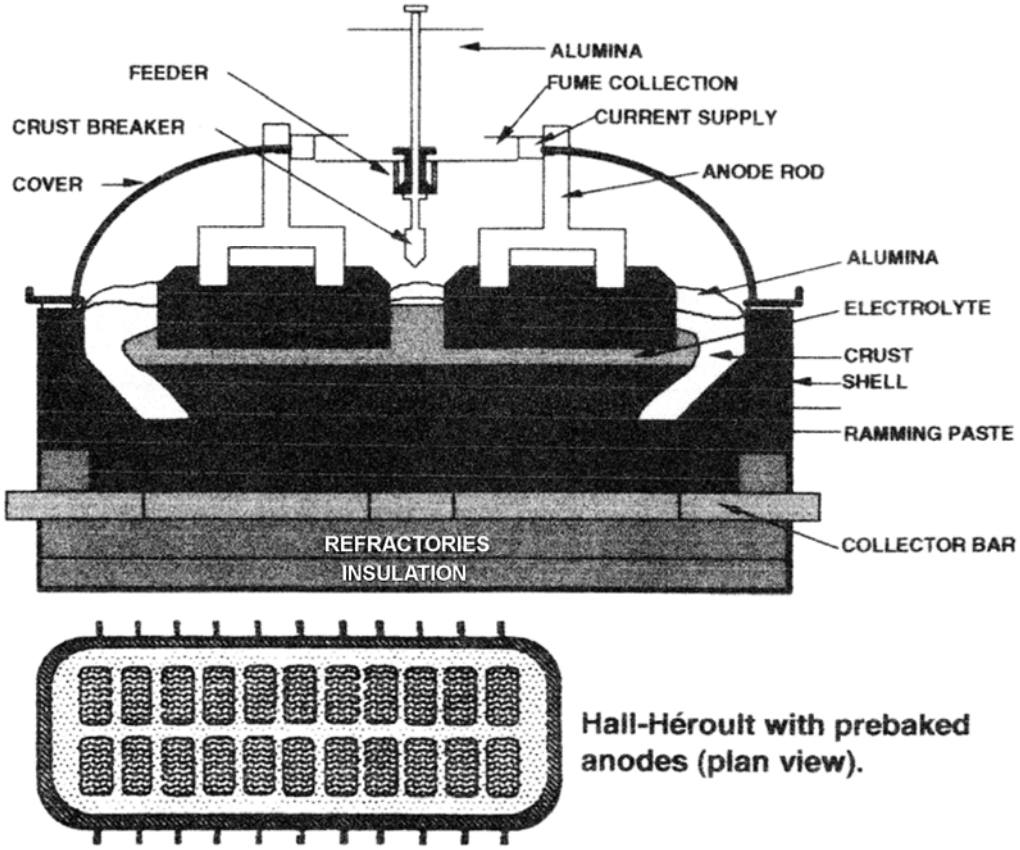


Abb.17: Moderne Aluminium-Gewinnungs-Anlage, Prebake Elektrolysezelle (280 kA)

Die Bilder mögen nur einen kleinen Eindruck von heutigen Elektrolysezellen vermitteln.

(s. z.B. auch : http://yces.case.edu/encycl/art-a01-al-prod.htm)

Die Prebake-Anoden haben mich im Wechselspiel mit der Salzschmelze längere Zeit in Norwegen beschäftigt.
Aluminiumoxid wird in der Schmelze aus Kryolith (Na_3AlF_6) -
etwa 70% -, Aluminiumfluorid und Calciumfluorid aufgelöst. Der Kryolith wird in der Schmelze gebildet. Das natürliche Mineral – auch Eisstein genannt – wird in Grönland, dem früher bestimmenden Produzenten – seit Anfang der 60er Jahre nicht mehr abgebaut.

Die dem Prozeß als Basis dienende Zellreaktion lautet

$$A1_2O_3(1) + 1.5\ C(s) \xrightarrow{960°} 2\,Al(l) + 1.5\,CO_2(g)$$

Das folgende, vereinfachte Bild zeigt den chemischen Vorgang der Auflösung, soweit er bis heute geklärt ist.

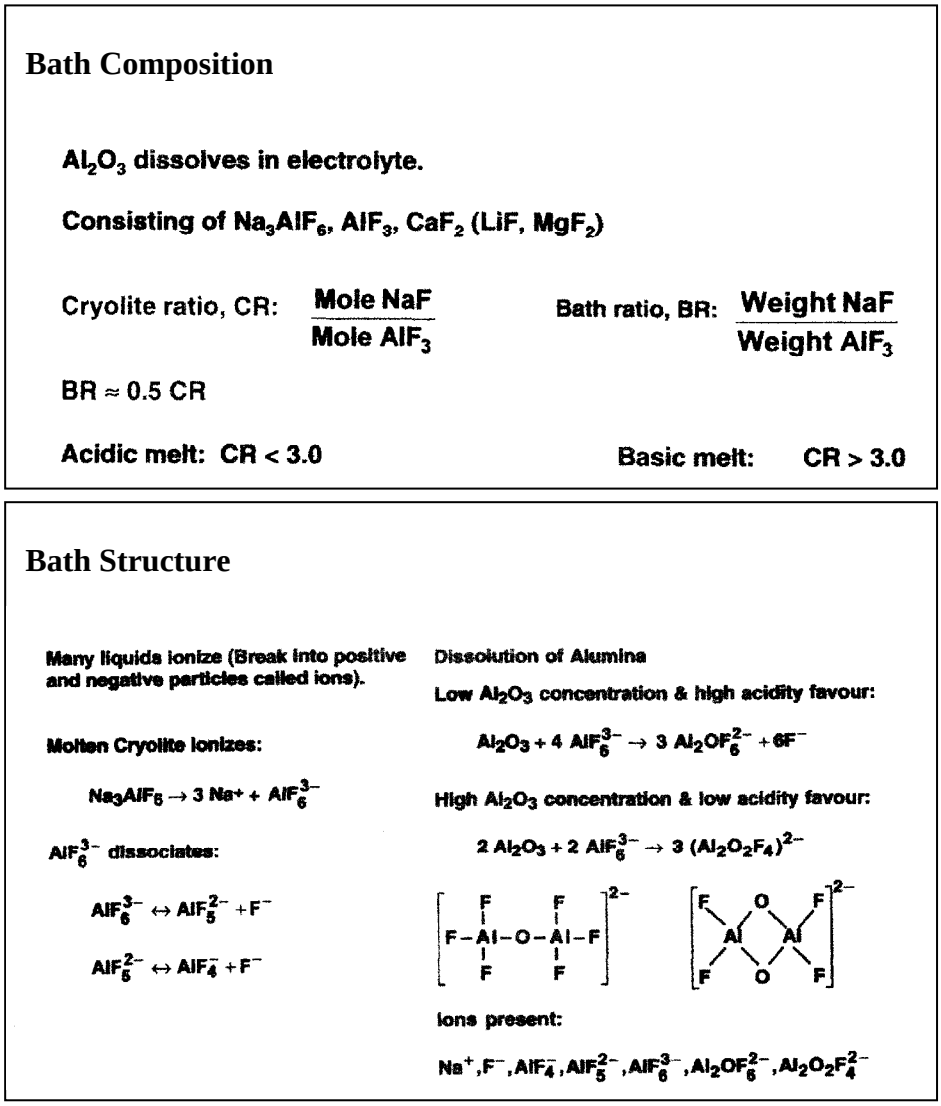


Abb.18: Badzusammensetzung und Badstruktur

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, demonstriert die Darstellung sehr deutlich die Komplexität der Chemismen sowie die Zahl der präsenten Ionen – und überall sehen wir die Beteiligung des Fluors. Die Stromausbeute wird maßgeblich beeinflußt durch

- die Badzusammensetzung und die chemischen Reaktionen,
- die Badtemperatur 920 – 1000°C,
- die Zellkonstruktion,
- die Zellkontrolle (10).

Zur Badzusammensetzung gab und gibt es umfangreich Arbeiten. Ein ideales Additiv bzw. die resultierende Elektrolytlösung sollte möglichst 4 grundsätzliche Eigenschaften erfüllen:

- keine Bildung von Ionen mit einem niedrigeren Abscheidungspotential als Al (für Kationen) oder Oxide (für Anionen);
- keine Bildung von Gasphasen oder von in der Schmelze unlöslichen Stoffen;
- keine Beeinflussung der normalen Zelloperationen – Korrosion;
- ökonomisch sinnvolle Kosten verursachen.

Detaillierte Untersuchungen gibt es über den Zusatz von Alkali- und Erdalkalifluoriden, der eutektischen Mischung LiF-NaF-KF genannt FLINAK aber auch anderer Halogenide mit dem Ziel der Erniedrigung des Dampfdrucks, der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, der Reduzierung von sekundären chemischen Reaktionen und der Korrosion. Hier sei nur auf das LiF und das CaF_2 hingewiesen. LiF erfüllt alle physikochemischen Anforderungen; geringe Dichte, gute elektrische Leitfähigkeit, stabile Spezies in der Schmelze. Es bildet sich in der Schmelze aus Lithiumcarbonat. Ergebnis: Erhöhung der Energieausbeute und Verminderung der Fluoremission. Heute enthalten die meisten Zellen einen LiF-Anteil im Bad von 2-5%. Calciumfluorid ist das am längsten industriell eingesetzte Additiv, daß die Anforderungen effektiv erfüllt. Die ebenfalls ausführlich untersuchten Zusätze von Alkali-und Erdalkalichloriden haben sich z.B. wegen ihrer Hygroskopizität, der Abscheidungspotentiale der Kationen, des Anstiegs der Dichten und der vielfältig möglichen chemischen Austauschreaktionen trotz der einen oder anderen einzelnen positiven Aussage nicht in den Prozeß einführen lassen, siehe auch (10).

Damit schließt sich der Kreis, zeigen doch die Praxis wie die Grundlagenforschung, daß auch nach 123 Jahren ein so herausragendes industrielles Verfahren keineswegs vollständig erschlossen und ausgereizt ist.

Welchen hohen Stellenwert das heutige Millionen-Tonnen-Produkt Aluminium einmal vor Einführung der Schmelzflußelektrolyse besaß, belegen die folgenden Bilder mit dem Paradehelm von König FREDERIK VII. von Dänemark (1858) und dem kaiserlichen Helm von NAPOLEON III. – beide aus Aluminium.

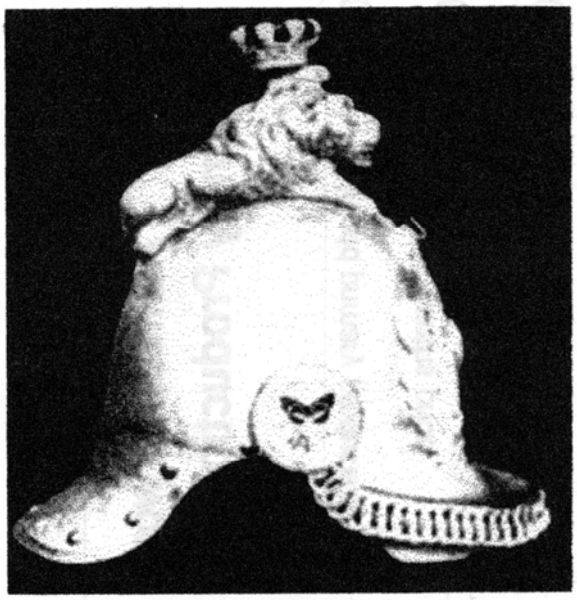


Abb.19: Paradehelm von König FREDERIK VII. von Dänemark (links)
Kaiserlicher Helm von NAPOLEON III. (rechts)

Schlußbemerkungen

Die "Begrüßung", ein deutsches Jagdsignal für "Fürst-Pless-Hörner", möge das dritte "F" einführen. Es steht für ***F****orst* und vertritt damit in vielfältiger Weise eine wesentliche Lebenssphäre – besonders in den letzten zwei Jahrzehnten – unseres Jubilars. Den Artikel habe ich weggelassen – nach DUDEN eindeutig der Forst –, um mich in Goslar und Umgebung nicht unbeliebt zu machen. Hier heißt es grundsätzlich die Forst bei Bürgern gleich welcher Coleur.
Wald, Wild, Hund, Förster und Jagdhorngruppe trugen und tragen maßgeblich zum Erhalt der physischen und psychischen Kraft in guten wie in schweren Zeiten und damit letztendlich zu seiner bemerkenswerten Kreativität bei.

Sehr verehrte Frau KOLDITZ, liebe Ruth,

Um das wichtigste F_ habe ich mich gedrückt. Jede Potenzzahl würde der Bedeutung in den vergangenen sechs Jahrzehnten nicht gerecht. Ohne Dich wäre nicht aus einer möglichen Addition der "F's" die so erfolgreiche Potentierung in und mit unserem Jubilar erfolgt. Daher nur ein Wort "Danke".

Der Kabarettist, Humorist, Pianist, Komponist, Dichter usw. Heinz EHRHARDT, dessen 100. Geburtstag in diesem Jahr in unterschiedlichster Weise gedacht wird, schrieb einmal den folgenden Vierzeiler (11)

Alte Weisheit

"'s' ist schlimm,
wenn man alt wird", das Alter spricht,
"aber schlimmer ist es,
man wird es nicht!"

In diesem Sinne unserem Jubilar alles erdenklich Gute.

Literatur

1. RUEGER, Chr.: Die musikalische Hausapotheke, Ariston-Verlag Genf, München 1991

2. KOLDITZ, L.: Rohstoffe und Energie, Sitzungsber. d. Leibniz-Sozietät H.1/2, 1994, S. 105-115

Zur Chemie des Fluors, Sitzungsber. d. Leibniz-Sozietät Bd.7, H.7, 1995, S.5-23

3. EMONS, H.-H.; WALTER, H.-H.: Mit dem Salz durch die Jahrtausende, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1984, 2.Aufl.

4. Für diesen Abschnitt stand mir sehr wertvolles Material der K+S Gruppe (Kassel) zur Verfügung u. a. Finanzbericht 2008, die aktuellen Broschüren "Salz für Europa" (esco), "Starke Mineraldünger" (Kali), die Charts mit den wichtigsten Salz-Anbietern und der Anbieterstruktur am Kaliweltmarkt. Speziell für die bildlichen und quantifizierten Aussagen gilt mein besonderer Dank.

5. CHEM-MANAGER September 2009

6. EMONS, H.-H.; VOIGT, W.: Zur Chemie geschmolzener Salze,

Sitzungsber. d. ADW d. DDR 15N, 1981 EMONS.H.-H; BRÄUTIGAM, G.;

HOLLDORF, H.: Neuere Tendenzen auf dem Gebiet der Chemie und Technologie anorganischer Salze, in: Neuere Entwicklungen der anorganischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974, S.9-76

7. EMONS, H.-H.; CHRENKOVA, M.; DANEK, V.: Metalle – Geschmolzene Salze, Sitzungsber. d. Sächs. AdW zu Leipzig, Math.-nat. Kl. Bd.124, H.3,Berlin 1994

8. KOLDITZ,L.; KAUSCHKA.G.: Austauschreaktionen, siehe 6./2, S.77-152

9. Prof. Dr. H. A. Oye, NTNU Trondheim, langjähriger Präsident d. Norw. Akad. f. Technische Wissenschaften danke ich sehr für die Mitteilung neuester Ergebnisse

10. GRJOTHEIM.K.; WELCH,B.J.: Aluminium Smelter Technology, Aluminium Verlag Düsseldorf 1988, 2.Aufl.

11. Der große Heinz EHRHARDT, Lappan-Verlag, Oldenburg 2009