

Ofenspannungsregulierung übernehmen, für die z. Z. automatische Ofenregler zur Verfügung stehen. Weitere Aufgaben werden sein: die Widerstandsbestimmung und -überwachung für jeden Ofen, die Tonerde-Konzentrationsbestimmung für jeden Ofen und die Anodeneffekt-Vorhersage über die Abnahme der Tonerdekonzentration.

Die ständige Ofenkontrolle über den Computer muß dazu führen, daß das Streuband der Öfen zu einem gewollten Ofenzustand verringert und dadurch eine Verbesserung der Betriebsdaten ermöglicht wird zur Erzielung einer besseren Wirtschaftlichkeit.

Eingegangen am 15. Dezember 1971 [B 3366]

## Lithium vom Standpunkt der Elektrochemie \*

Richard Bauer \*\*

Nach kurzer Besprechung einiger Eigenschaften des Lithiums und seiner Verbindungen wird das Verhalten des Lithiums als aktiver Bestandteil bei elektrochemischen Vorgängen dargestellt, und zwar einerseits seine Abscheidung als Metall, andererseits sein In-Lösung-Gehen aus einer Lösungselektrode in der Lithium-Batterie. Schließlich wird noch berichtet über den Zusatz von Lithium-Verbindungen als inaktiven Bestandteil bei elektrochemischen Vorgängen, z. B. in alkalischen Sammlern und bei der Aluminium-Elektrolyse.

Lithium ist das leichteste feste Element (spez. Gewicht 0,59). Lithium schwimmt auf Wasser und Öl und auch auf zahlreichen Salzschnmelzen. Das Metall ist in reiner Form silberweiß. Wegen seiner Schrägbeziehung im Periodensystem der Elemente haben das Lithium und seine Verbindungen z. T. ähnliche Eigenschaften wie Magnesium und Magnesium-Verbindungen.

Lithium-Metall wird inzwischen in der westlichen Welt in Mengen von ca. 300 t/Jahr durch Elektrolyse gewonnen. Der größte Teil der Produktion an Lithium-Metall wird zur Herstellung von Butyllithium verwendet, das als Katalysator zur Gewinnung von stereospezifischem Kautschuk in zunehmendem Maße eingesetzt wird, daneben dient es als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Lithiumhydrid und Lithiumaluminiumhydrid, und schließlich wird es auch noch unmittelbar zur Reduktion bestimmter organischer Verbindungen eingesetzt. Der gesamte Bedarf an Lithium-Verbindungen in der westlichen Welt liegt bei 15000 t/Jahr (gerechnet als Lithiumcarbonat).

### Lithium als aktiver Bestandteil elektrochemischer

Vorgänge

Um den Schmelzpunkt des Lithiumchlorids von 614°C auf eine günstigere Arbeitstemperatur abzusinken, nutzt man die ausgeprägte Eignung der Lithium-Verbindungen zur Schmelzpunktserniedrigung in Salzgemischen aus, s. Tab. 1.

Tabelle 1. Eutektische Mischungen.

	Zusammensetzung	Schmelzpunkt [°C]
LiNO <sub>3</sub> /AgNO <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	20/19/61 Gew.-%	52
LiNO <sub>3</sub> /KNO <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	14/27/59 Mol.-%	92
LiNO <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	28/72 Mol.-%	98
LiNO <sub>3</sub> /LiOH/NaNO <sub>3</sub>	53/33/14 Mol.-%	160
LiCl/NH <sub>4</sub> Cl	50/50 Mol.-%	267
LiCl/KCl	57/43 Mol.-%	352
LiCl/LiF/BaCl <sub>2</sub>	55/13/32 Mol.-%	445
LiF/LiCl	30/70 Mol.-%	481
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	76/24 Gew.-%	550
LiF/NaF	61/39 Mol.-%	652
Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> /Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	62/38 Gew.-%	710

Abb. 1. zeigt das Schmelzdiagramm der für die Elektrolyse verwendeten Lithiumchlorid/Kaliumchlorid-Mischung (niedrigster Schmelzpunkt bei 352°C). Bei einer Elektro-

lyse-Arbeitstemperatur von 420 bis 430 °C ist eine ausreichende Toleranz gegenüber der eutektischen Mischung von 45 Gew.-% Lithiumchlorid und 55 Gew.-% Kaliumchlorid gegeben, um Schwankungen, wie sie durch das Chargieren des Lithiumchlorids auftreten, abzufangen und einen sicheren Betrieb zu gewährleisten.

Für die Auswahl des Kaliumchlorids als Schmelzpartner war maßgebend, daß sein Normalpotential höher ist als das von Lithiumchlorid, s. Tab. 2. Die Zersetzungspotentiale betragen bei 450 °C für LiCl 3,68 V, für NaCl 3,57 V und für KCl 3,81 V.

Tabelle 2. Normalpotentiale der Alkali-Metalle bzw. ihrer Chloride.

	chemisch $2 \text{ MeCl} \rightleftharpoons 2 \text{ Me} + \text{Cl}_2$	elektrochemisch $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^+ + \text{e}^-$
Li	+ 91,61 Gibbs	- 3,02 V
Na	+ 91,79 Gibbs	- 2,712 V
K	+ 97,56 Gibbs	- 2,922 V
Rb	+ 98,8 Gibbs	- 2,99 V
Cs	+ 99,7 Gibbs	- 3,02 V

Im chemischen Normalpotential und ebenso im Zersetzungspotential kommt zum Ausdruck, daß Kalium schwerer abscheidbar ist als Lithium und Natrium. Dies äußert sich auch bei der elektrolytischen Gewinnung des Metalls, für das ein Kalium-Gehalt von  $\leq 0,01\%$  garantiert werden kann, obwohl eine Mischung mit 55 Gew.-% KCl elektrolysiert wird.

Anders liegen die Verhältnisse beim Natrium. Hier besteht bereits beim chemischen Normalpotential kaum ein Unterschied zum Lithium, und das aus diesem errechnete Zersetzungspotential bei 450 °C läßt erkennen, daß Natrium sogar bevorzugt abgeschieden wird. Zur Herstellung von reinem Lithium müssen etwa in den Rohstoffen vorhandene Natrium-Verunreinigungen bereits bei der Gewinnung des Lithiumchlorids abgetrennt werden, da sonst das Natrium quantitativ mit dem Lithium abgeschieden wird, jedenfalls bis etwa 1,2%, darüber hinaus tritt wegen einer Mischungslücke in diesem System Entmischung ein.

Welch starken Einfluß die Solvatisierung des Lithium-Ions in Lösung ausübt, zeigt das elektrochemische Normalpotential, s. Tab. 2. Auch hierin kommt die Sonderstellung des Lithiums im Periodensystem der Elemente zum Ausdruck.

Für die technische Elektrolyse werden zwei verschiedene Verfahren verwendet, und zwar der auf der Degussa-Zelle basierenden Prozeß und das amerikanische Verfahren [2, 3]. Die Degussa-Zelle (Abb. 2) hat entweder seitlich eintretende Graphit-Anoden und vom Boden her durchgeführte Eisen-Kathoden, wie in Abb. 2 dargestellt, oder umgekehrt in Analogie zur Natrium-Zelle eine seitlich stromversorgte Gußstahl-Kathode und vom Boden her eintretende Graphit-Anoden. Eine derartige Natrium-Zelle zeigt Abb. 3.

Beide Ausführungsformen weisen ein Diaphragma sowie eine keramische Zellenauskleidung auf; die letztgenannte ist bedingt durch die konstruktive Auslegung mit beiden Stromzuführungen unmittelbar im Schmelzbad. Durch

das Diaphragma wird eine möglichst gute Trennung von Anoden- und Kathodenraum bewirkt mit dem Ziel, die Stromausbeute durch Vermeidung von Rückreaktionen zu verbessern und gleichzeitig reines Chlor für die Weiterverarbeitung zu gewinnen.

Die relativ komplizierte Konstruktion dieser Zelle und die Verwendung einer keramischen Auskleidung, die nur beschränkt gegen die Schmelze resistent ist, führen zu einer begrenzten Lebensdauer dieser Zellentype, die man etwa

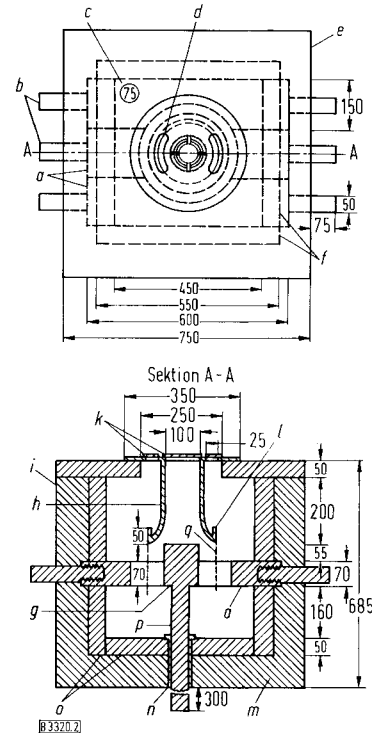


Abb. 2. Degussa-Zelle für die Lithium-Elektrolyse; oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht (alle Maße in mm).

a Anodenplatten aus Graphit, b Graphit-Anoden, c Chlor-Auslaß, d Zugabe von LiCl, e Isolierung, f feuerfeste Platten, g Kopf der Stahlkathode (102 mm Dmr., 125 mm hoch), h gußeiserner Lithium-Sammler (10 mm dick), i Stahlbehälter, k Stahl-Abdeckplatten, l Rand für die Diaphragma-Befestigung, m Isolierung (10 mm dick), n Stahlkragen, o feuerfeste Platten (50 mm dick), p Stahlschaft (50 mm Dmr.), q Drahtnetz.

bei einer Leistung von 100 bis 200 kg Lithium/Tag auf maximal 6 Monate veranschlagen kann und die in Beziehung zu setzen ist zu den Arbeitskosten der Zelle, insbesondere zum Energieverbrauch.

Die amerikanische Zelle, Abb. 4, ist möglichst einfach konstruiert, und man nimmt Einbußen bei der Stromausbeute in Kauf, so daß der Gesamtenergieverbrauch bis zu 50% höher liegt.

Diese Zelle arbeitet ohne innere Ausmauerung in einem eisernen Schmelzgefäß, ohne Diaphragma mit einem Anoden/Kathoden-Abstand von 3 bis 4 cm und mit zusätzlicher elektrischer oder rein thermischer Schmelzbadheizung. Wegen der Verwirbelung von Chlor und Lithium im Kathodenrohr und wegen ihres Kontakts auf der Badoberfläche muß man in diesem Fall das Chlor mit einem Luftstrom ausspülen. Es fällt dann in etwa 2proz. Verdünnung in Luft an, und es ergeben sich Probleme bei der

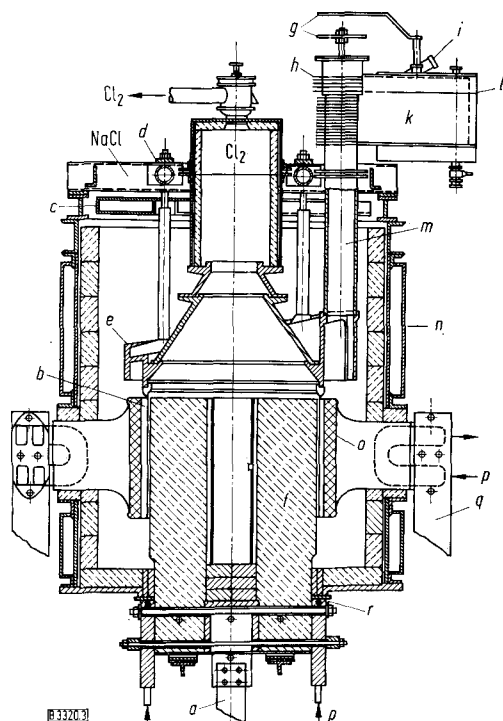


Abb. 3. Knapsack-Zelle zur Natrium-Elektrolyse.

a Anoden-Stromschiene, b Diaphragma, c zweiteilige Abdeckung, d Träger für den Sammler-Ring, e Sammler-Ring für Natrium, f Anode, g Kratzer, h Kühlrippen, i Auslaß, k Natrium-Sammler, l Natrium-Niveau mit Überlauf, m Natrium-Steigrohr, n Matte aus Steinwolle, mit Eisenblech abgedeckt, o gußeiserne Kathode, p Kühlwasser-Einlauf, q Kathoden-Stromschiene, r Kühlwasser-Austritt.

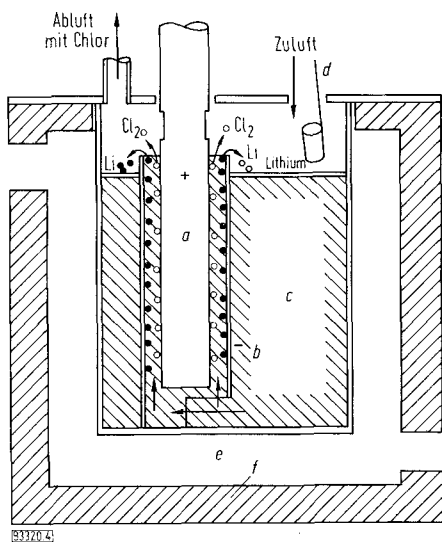


Abb. 4. Amerikanische Zelle zur Lithium-Elektrolyse.

a Graphit-Anode, b Eisen-Kathode, c Schmelze, d Löffel, e Heizraum, f Isolierung.

Chlor-Beseitigung. Andererseits hat die Zelle eine hohe Lebensdauer, die mit 15 bis 20 Jahren angegeben wird.

Die Entscheidung für die eine oder andere Zellentypen hängt von der Frage der Chlor-Verwertung bzw. -Beseitigung und vom Strompreis ab.

In Tab. 3 werden die wesentlichsten Parameter der beiden Zellentypen verglichen.

Neuere Entwicklungen tendieren dahin, die Vorteile beider Zellentypen zu kombinieren, d. h. die Lebensdauer der einen mit dem Energieverbrauch der anderen Zelle.

Tabelle 3. Zellen-Parameter.

	Degussa-Zelle	Amerikanische Zelle
Tagesproduktion [kg]	100 bis 200	30 bis 60
Zellenspannung [V]	6,1	6,1
Zellenstrom [kA]	max. 40	max. 12
Stromausbeute [%]	ca. 85	ca. 74
Energieverbrauch (Elektrolyse) [kWh/kg]	ca. 28	ca. 32
Energieverbrauch (Heizung) [kWh/kg]	—	ca. 5 bis 10
Gesamtenergieverbrauch [kWh/kg]	ca. 28	37 bis 42

Theoretische Zersetzungsspannung 3,68 V, theoretischer Stromverbrauch 3,86 kA/kg, theoretischer Energieverbrauch 14,2 kWh/kg.

### Lithium als Lösungsanode in Batterien

Wie bereits erwähnt (Tab. 2), liegt das elektrochemische Normalpotential von Lithium bei ca. 3 V, so daß zusammen mit dem niedrigen Atomgewicht von 7 günstige Aussichten für die Verwendung von Lithium als Lösungselektrode in Batterien bestehen. Tab. 4 zeigt die errechneten thermodynamischen Potentiale und die Energiedichten für verschiedene Elektrodenpaare, die jedoch in der Praxis erst bis zu etwa 30% erreicht werden können.

Man erzielt z. B. mit einer kommerziell hergestellten Lithium/Kupfersulfid-Zelle eine Energiedichte von 300 Wh/kg, s. Tab. 5, während theoretisch 1100 Wh/kg möglich sind. Der Grund für dieses noch relativ unbefriedigende Ergebnis liegt darin, daß die übrigen Bestandteile einer Zelle, wie Gehäuse, Stromleiter, Diaphragma etc. ein mehr oder weniger konstantes Totgewicht mitbringen, das sich um so stärker auswirkt, je geringer das Gewicht der aktiven Zellenteile ist. Trotzdem ist eine Energiedichte von

Tabelle 4. Thermodynamische Potentiale  $E^\circ$  und Energiedichten.

Elektrodenpaar	$E^\circ$ [V]	Energiedichte [Wh/kg]
Li/CuF <sub>2</sub>	3,53	1650
Li/NiF <sub>2</sub>	2,83	1360
Li/Br <sub>2</sub>	4,0	1260
Li/CuO	2,16	1230
Li/CuS	2,24	1100
Li/NiS	1,8	1100
Li/CdF <sub>2</sub>	2,67	880
Li/HgF <sub>2</sub>	3,4	757
Li/CuCl	2,74	685
Li/AgCl	2,85	507

Tabelle 5. Elektrische Eigenschaften der Li/CuS-Zelle Li 20 der Firma Leclanché, Romainville/Frankreich; Größe  $7,4 \times 5,4 \times 2,5$  cm, Volumen 100 ml, Gewicht 160 g, Spannung 1,9 V.

Entladungs-widerstand [ $\Omega$ ]	mittlere Spannung [V]	Entladungs-dauer [h]	mittlere Leistung [W]	Kapazität [Ah]	Energie [Wh]	Energiedichte bei 20°C [Wh/kg]
20	1,78	305	0,16	27	48	300
10	1,66	155	0,28	26	43	270
3	1,42	45	0,67	21	30	190
1	1,10	16	1,20	17,5	19	120

300 Wh/kg sehr bemerkenswert, und diese Batterie wird deshalb auch schon für spezielle Anwendungen eingesetzt. Für andere Elektrodenpaare werden wesentlich niedrigere Energiedichten erhalten, und zwar für AgO/Zn 110 Wh/kg, HgO/Zn 110 Wh/kg, MnO<sub>2</sub>/Zn 80 Wh/kg, Ni/Cd 30 Wh/kg und PbO<sub>2</sub>/Pb 25 Wh/kg.

Von der Firma Leclanché wurde eine weitere Batterie speziell für Noteinsätze konstruiert. Wegen der verlangten Lagerfähigkeit von fünf Jahren wird bei dieser Batterie der Elektrolyt bis zum Gebrauch in einem getrennten Reservoir untergebracht. Natürlich bedingt der erhöhte mechanische Aufwand eine Verminderung der Energiedichte, die hier nurmehr 100 Wh/kg beträgt.

Bei den oben beschriebenen Batterien handelt es sich um Primärbatterien, die als Elektrolyten Salzlösungen in organischen Solventien enthalten. In Tab. 6 sind Salze und Lösungsmittel, die für diese Anwendung vorgeschlagen wurden bzw. in Gebrauch sind, zusammengestellt.

Tabelle 6. Salze und Lösungsmittel für Lithium-Primärbatterien.

Salze	Lösungsmittel
Lithiumperchlorat	Tetrahydrofuran
Lithiumtetrachloroaluminat	Propylencarbonat
Lithiumhexafluoroarsenat	Äthylencarbonat
Lithiumhexafluoroantimonat	Methylformiat
Lithiumhexafluorophosphat	Methylethylcarbonat
Kaliumhexafluorophosphat	1,2-Dimethoxyäthan
	Dimethylsulfoxid
Phenyltrimethylammoniumhexafluorophosphat	Dichlorisocyanursäure
	Acetylchlorid

Von den möglichen Kombinationen haben besonders Lithiumperchlorat/Tetrahydrofuran, Lithiumtetrachloroaluminat/Tetrahydrofuran und Lithiumperchlorat/Methylformiat Interesse gefunden. Die maximalen spezifischen Leitfähigkeiten dieser Kombinationen sind in obiger Reihenfolge  $5 \cdot 10^3$ ,  $17 \cdot 10^3$  und  $28 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [5].

Zahlreiche Versuche, auf der für Primärelemente erläuterten Basis auch zu wiederaufladbaren Batterien zu kommen, haben bisher noch keine befriedigenden Resultate ergeben. Grund hierfür sind im wesentlichen die bei oftmaligen Zyklen hinsichtlich der Elektrodenform zunehmend ungenauer werdende Abscheidung des Lithiums und die häufige Dendritenbildung. Man muß heute eine Zyklenzahl über 100 schon als gutes Ergebnis ansehen, ohne daß damit bereits die praktische Einsatzfähigkeit gegeben wäre.

Wesentlich günstigere Verhältnisse liegen bei Sekundärelementen des Hochtemperaturtyps vor, bei einem Element also, das in seinen Grundzügen der bekannten Natrium/Schwefel-Batterie entspricht [6]. Die analoge Lithium/Schwefel-Batterie liefert theoretisch etwa 2800 Wh/kg gegenüber ca. 1000 Wh/kg bei der Natrium/Schwefel-Batterie [7]. Weitere vorgeschlagene Kombinationen sind Lithium/Selen, Lithium/Tellur und Lithium/Halogen. Besonders die letztgenannte Kombination wird von General Motors Corp. zusammen mit Gulton Industries Co. eingehend untersucht. Die Arbeitstemperatur der Zelle liegt bei 600°C, als Elektrolyt dient Lithiumchlorid. Die ausnutzbare Energiedichte der Batterie soll bei 330 Wh/kg liegen [8]. Das würde z. B. ausreichen, um mit einem

Fahrzeug bei einem Wagengewicht von 900 kg und 200 kg Batteriegewicht mehr als 350 km weit zu fahren.

Immerhin sind noch zahlreiche Probleme, insbesondere korrosionstechnischer Art, zu lösen, bevor Lithium-Batterien einen Beitrag zur Bewältigung der Umweltverschmutzungsprobleme leisten können. Daß an diesem Problem intensiv und mit Erfolg gearbeitet wird, bestätigen neue Berichte aus den USA, denen auch zu entnehmen ist, daß die National Air Pollution Control Association diese Arbeiten finanziell mit erheblichen Zuwendungen unterstützt.

## Lithium als inaktiver Bestandteil elektrochemischer Vorgänge

### Anwendung in wäßriger Lösung

Lithiumchlorid wird als Elektrolytzusatz in Trockenbatterien verwendet, die bei tiefen Temperaturen einsatzbereit sein müssen. Ein derartiger Elektrolyt besteht z. B. aus 15% LiCl, 10% ZnCl<sub>2</sub>, 10% NH<sub>4</sub>Cl und 65% Wasser. Das Lithiumchlorid wirkt hierbei als Frostschutzmittel.

Eine zweite Anwendung auf diesem Gebiet ist der Einsatz von Lithiumhydroxid in alkalischen Sammlern, bei denen ein Zusatz von z. B. 50 g Lithiumhydroxid/l Lauge zwar die Elektrolytleitfähigkeit etwas reduziert, aber durch Verbesserung der Oxidationsbereitschaft der aktiven Nickel-Masse den Wirkungsgrad der Zellen erhöht und durch Ausfällen von Carbonat-Ionen als Lithiumcarbonat deren Anreicherung in der Zelle und die damit verbundene Widerstandserhöhung verhindert [9].

In neuerer Zeit finden ferner Lithiumchlorid und Lithiumbromid zunehmend Interesse als Leitsalz-Zusätze bei elektrolytischen Reaktionen in organischen Lösungsmitteln, z. B. bei der elektrolytischen Reduktion organischer Verbindungen.

### Anwendung in der Schmelzelektrolyse

Schon in der ersten Patentschrift von Hall aus dem Jahre 1894 wurde die Möglichkeit der Verwendung von Lithium-Verbindungen bei der Aluminium-Elektrolyse erwähnt, aber erst neuerdings zeichnet sich – aus Preisgründen – eine weltweite technische Realisierung dieses Vorschlags ab. Man könnte hierbei Lithiumfluorid verwenden, zieht aber aus wirtschaftlichen Erwägungen Lithiumcarbonat vor, das sich unter den Bedingungen des Schmelzbades mit Aluminiumfluorid zu Lithiumfluorid und Aluminiumoxid umsetzt.

Der Lithium-Zusatz wirkt als Komponente bei der Aluminium-Elektrolyse hauptsächlich durch Erniedrigen der Schmelztemperatur des Elektrolyten und durch Vermindern seines elektrischen Widerstandes – ein Leitsalzeffekt –, daneben wird auch noch die Dichte der Schmelze herabgesetzt und ihre Viskosität vermindert. Der einzige technische Nachteil ist eine etwas verringerte Löslichkeit des Aluminiumoxids in der Schmelze; dieser Einfluß läßt sich z. B. durch einen verringerten Flußspat-Gehalt im Schmelzbad kompensieren [10, 11].

Setzt man z. B. einem Elektrolyten, bestehend aus 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 3% Calciumfluorid, Rest Kryolith, 7,5% Lithi-

umcarbonat zu – entsprechend einem theoretischen LiF-Gehalt der Schmelze von 5% –, so erniedrigt sich die mögliche Arbeitstemperatur von 965 bis 970 °C auf 930 bis 935 °C, der elektrische Widerstand bei 960 °C von 0,42  $\Omega$  cm auf 0,38  $\Omega$  cm, die Dichte der Schmelze bei 960 °C von 2,15 g/cm<sup>3</sup> auf 2,11 g/cm<sup>3</sup> sowie die Viskosität der Schmelze. Es resultiert dann aus der niedrigeren Arbeitstemperatur eine geringere Verdampfung der Schmelzmittel und damit eine Senkung der Fluor-Emission, aus der verbesserten Leitfähigkeit eine Verminderung des Energiebedarfes bzw. die Möglichkeit der Temperatursenkung und aus dem erhöhten Dichteunterschied zum Aluminium und der verringerten Viskosität eine leichtere Metallabscheidung und verringerte Metallnebelbildung im Sinne einer Verbesserung der Metallausbeute.

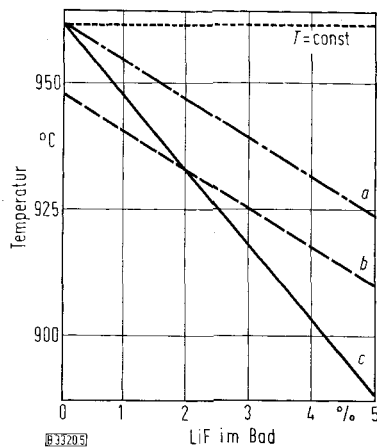


Abb. 5. Lithium-Einfluss auf Bad- und Arbeitstemperatur.  
a  $\Delta T = \text{const.}$ , b Badschmelzpunkt, c Arbeitstemperatur.

In Abb. 5 ist in grober Annäherung der Einfluß dargestellt, der sich in einem 10-kA-Ofen durch Lithiumfluorid-Zusatz auf Arbeitstemperatur (durchgezogene Linie) und Badschmelzpunkt (gestrichelte Linie) ergibt.

In Übereinstimmung mit den mitgeteilten Ergebnissen werden die Temperaturen mit steigendem Lithium-Zusatz niedriger, und zwar fällt die Kurve der Arbeitstemperatur stärker ab als die für den Badschmelzpunkt. Dies würde dazu führen, daß letztlich, d. h. bei voller Ausnutzung der durch den Lithium-Zusatz erhaltenen höheren Leitfähigkeit, nicht mehr genug Energie produziert würde, um das Bad flüssig zu halten. Das Bad müßte also zunehmend enger werden und schließlich einfrieren.

Gegenmaßnahmen sind erhöhte Stromzufuhr oder Vergrößerung der Interpolardistanz – beides Maßnahmen, die gleichzeitig die Wirtschaftlichkeit verbessern. Vergrößert man die Stromstärke so weit, daß die Badarbeitstemperatur erhalten bleibt (punktierte Linie), so wird mit zunehmendem Lithium-Zusatz die Differenz zwischen Schmelz- und Arbeitstemperatur des Bades immer größer, d. h. die Borde schmelzen auf, das Bad wird weiter. Der Lithium-Zusatz ist somit zugleich ein Mittel zur Beeinflussung der Bordbildung, und man kann bei Einhaltung einer konstanten Temperaturdifferenz zwischen Arbeitstemperatur und Badschmelzpunkt (strichpunktierte Linie) auch die Borde konstant halten, aber eben bei tieferer Arbeitstemperatur mit den oben erwähnten Vorteilen.

Generell kann gesagt werden, daß die Verwendung von Lithium-Verbindungen bei der Aluminium-Elektrolyse in Mengen von 3 bis 5% des Schmelzbades (berechnet als LiF) einerseits Kostensenkungen gestattet durch Verminderung des Energiebedarfes um ca. 3%, des Kohleverbrauchs um ca. 2%, des Schmelzmittelaufwandes um bis zu 4% und der Fluor-Emission um bis zu 50%, andererseits – ggf. unter teilweisem Verzicht auf die oben genannten Vorteile – Kapazitätserhöhungen bis zu 15% erlaubt und dadurch Verminderung der Abschreibungsaufwendungen und die Möglichkeit bietet, Stromspitzen besser zu verwerten, ein wirtschaftlich ebenfalls sehr interessanter Gesichtspunkt und wichtiger Beitrag des Lithiums in der angewandten Elektrochemie.

Eingegangen am 10. November 1971 [B 3320]

## Literatur

- [1] American Lithium Institute, Lithium Monographs, 1957, Chapter 12.
- [2] Ch. L. Mantell, Industrial Electrochemistry, Mc Graw Hill, New York 1950.
- [3] G. T. Motock, Electrolysis of Lithium Chloride in the 1000 Amperes Cell, Electrochemical Technology, March-April 1963, S. 122/27.
- [4] R. G. Verdick, Production of Lithium by Fused Salt Electrolysis, TMS Paper Selection No. A 70-26.
- [5] F. Conti, G. Pistoia, J. appl. Chem. Biotechnol. 21, March, S. 77/81 [1971].
- [6] E. J. Cairns u. Mitarb., Sulphur Inst. J. 5/2, S. 5/8 (1969).
- [7] E. J. Cairns u. Mitarb., Argonne Rev. 5, Nr. 2, S. 87/96 [1969].
- [8] M. Pöhler, Techn. Überwach. 10, 302/08 [1969].
- [9] H. Winkler, Elektrotechnik 9, 300/305 [1955].
- [10] R. Bauer, Chemiker-Ztg. 92, 575/78 [1968].
- [11] G. Wendt, Erzmetall 23, 475/81 [1970].