

OM FREMSTILLING AV BARIUMLEGERINGER

AV

V. M. GOLDSCHMIDT

EN TEKSTFIGUR OG „ZUSAMMENFASSUNG“

STATENS RAASTOFKOMITE
PUBLIKATION Nr. 7



Nasjonalbiblioteket
Depotbiblioteket

KRISTIANIA 1922

I KOMMISSION HOS H. ASCHEHOUG & CO.

Indhold.

	Side
Indledning	5
I. Laboratorieforsøk	7
II. Apparatkonstruktion for elektrolyse av barium-bly-legeringer	12
III. Arbeidsforskrifter for fremstilling av barium-bly-legeringer	16
IV. Tal av betydning for fremstilling av barium-bly-legeringer	22
V. Analyse av barium-bly-legeringer (av L. Thomassen)	23
VI. Om bariumraastoffer	24
VII. Om anvendelse av bariumlegeringer	29
Zusammenfassung	35

Indledning.

Legeringer av bly og barium fandt under krigen en ganske betydelig teknisk anvendelse. I centralmagternes omraade blev saadanne legeringer i stor utstrækning anvendt som lagermetal (saakaldt »Lurgi-metal«). I de Forenede Stater bruktes smaa tilsætninger av barium (og av barium + calcium) som hæringsmiddel for bly til forskjellige øiemed.

Av speciel interesse er anvendelsen av bly-barium-legeringer som lagermetal, idet legeringer av denne art kan erstatte de sedvanlig anvendte lagermetallegeringer, som er mere eller mindre rike paa tin. Da Norge ikke disponerer tilgange av tinnmalm, var det av betydning at kunne gjøre sig uavhengig av tinrike lagermetallegeringer.

I den anledning henvendte Marinens Minevæsen sig til Statens Raastofkomité med anmodning om at utarbeide en fabrikkationsmetode for bly-bariumlegeringer. De fabrikkationsmetoder, som i utlandet anvendtes hertil, var dengang ikke kjendt og det gjaldt at finde en fremstillingsmetode, som kunde arbeide driftssikker og med god økonomi.

Vore forsøk førte snart til de ønskede resultater, og en hensigtsmessig fabrikkationsmetode blev utarbeidet.

Senere fremkom der i den tekniske literatur opplysninger om den fabrikkationsmetode, som i de Forenede Stater blev anvendt for fremstilling av bly-barium-calcium-legeringer, hvorav det fremgaar, at vor metode i visse træk synes at stemme overens med den i Amerika anvendte,¹ medens der i andre henseender var væsentlige forskjelligheter.

¹ WM. A. COWAN, L. D. SIMPKINS and C. O. HIERS, The Electrolytically-Produced Calcium-Barium-Lead Alloys Comprising Frary-Metal, Am. Electrochem. Soc. Adv. Copy 17, 2. Oct. 1921.

Da fremstillingen av barium-legeringer muligens kan bli av interesse for norske bedrifter, ogsaa utenom den betydning som knytter sig til bly-barium som erstatning for tinholdig lagérmetal, fandt forfatteren det hensigtsmæssig at offentliggjøre raastofkomiteens resultater paa dette omraade.

Kristiania, april 1922.

V. M. Goldschmidt.

I. Laboratorieforsøk.

Det problem, som blev stillet raastofkomiteen, var som nævnt i forordet, at fremstille bly-barium-legeringer til anvendelse som lagermetal. Det var bekjendt, at saadanne legeringer anvendes i utlandet som lagermetaller, og disse legeringer maatte øiensynlig være fremstillet efter en ny og hittil ukjendt fremgangsmaate, da de hittil kjendte fremstillingsmetoder for barium var saa kostbare, at metallisk barium eksempelvis i 1918 stod i en pris av, alt efter renhetsgraden, 4.40—27.— Mark pr. gr.

Opgaven var da at finde en saa billig fremstillingsmetode for barium, eller direkte for barium-bly-legeringer, at produkterne kunde finde anvendelse til tekniske øiemed. Der kan bemerkes, at det bariumindhold, som efter opgaver i litteraturen tiltrænges for bly-barium-lagermetal, ligger mellem 2 og 4⁰/₀.

Først blev der gjort en række forsøk, som gik ut paa at fremstille barium direkte ad kemisk vei ved at reducere bariumforbindelser med natrium eller magnesium. Det viste sig, at man, som ogsaa tidligere kjendt, kunde fremstille et pulverformet bariummetal ved reduktion av bariumoksyd ved hjælp av magnesiumpulver. Imidlertid viste det sig umulig at legere dette produkt med bly, da det øieblikkelig efter fremstillingen blev angrepet av luften, under dannelse av oksyd og nitrid. Endvidere vilde en saadan fabrikation under anvendelse av det forholdsvis dyre bariumoksyd og det likeledes dyre magnesium ikke kunne føre til et saa billig produkt, at en teknisk anvendelse som lagermetal kunde komme i betragtning.

Man maatte da rette opmerksomheten paa muligheten av en elektrolytisk fremstilling av barium eller barium-legeringer av smeltede bariumforbindelser. Der foreligger i litteraturen en række opgaver over forsøk i denne retning, som dog alle hadde ført til negative resultater, idet man ved elektrolytisk reduktion

av smeltet klorbarium ikke kommer til metallisk barium, men bare til bariumsubklorid, $BaCl$. Der kan i denne forbindelse henvises til en række undersøkelser, som er offentliggjort i tiden fra 1901—1904 (GUNTZ, *Compt. rend. Acad. Sciences Paris*, 133 (1901), 872, 136 (1903), 749, GUNTZ, *Bull. Soc. Chim.*, Paris (3), 29 (1903), 483 og 490, F. HABER og ST. TOLLOZKO, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 41 (1904), 407). Der foreligger ogsaa opgaver over forsøk at fremstille barium-legeringer ved elektrolyse under anvendelse av smeltede tungmetaller, f. eks. zink, som katode, men ogsaa disse forsøk skal kun ha git et negativt resultat (E. STANSFIELD, *Chem. News* 85, 19). Av andre mislykkede forsøk til bariumfremstilling kan nævnes: B. DE LENGYEL, *Math. Naturw. Ber. Ungarn*, 14 (1918), 180, BORCHERS u. STOCKEM, *Elektrometallurgie*, 3. Aufl. (1903) 85, R. LORENZ u. W. CLARKE, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 9 (1903), 271.

Opgaven blev drøftet i raastofkomiteens møte den $20/8$ 1920 under tilstedeværelse av formanden, professor Dr. V. M. GOLDSCHMIDT, professor Dr. THV. LINDEMAN, Dr. J. GRAM, Myntmester Dr. C. BUGGE. Herunder blev man enig om, at forsøk ad elektrolitisk vei allikevel skulde igangsættes, tiltrods for de ugunstige erfaringer, som andre hadde gjort, og idet der av Professor GOLDSCHMIDT blev foreslaat at anvende som elektrolysebad særlig letsmeltelige blandinger av klorbarium med andre klorider og av professor LINDEMAN, at elektrolysen skulde utføres med en katode av smeltet bly.

Forsøkene blev gjennomført av professor V. M. GOLDSCHMIDT og ingeniørkemiker L. THOMASSEN.

Til de forsøk, som igangsattes blev der anvendt et smeltebad, bestaaende av klorbarium, klornatrium og klorkalium i saadant mængdeforhold, at det lavest mulige smeltepunkt for badet resulterte, nemlig en blanding av 8 vegtsdele klorbarium, 5 vegtsdele klorkalium og 3 vegtsdele klornatrium, som smelter næsten fullstændig allerede ved 542° C. Indgaaende oplysninger om smeltdiagramet for disse 3 substanser findes i følgende avhandlinger: (H. GEMSKY, *Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beilage-Band* 36, 513, 1913, E. JANECKE, samme tidsskrift, *Beilage-Band* 38, 501, 1914, E. VORTISCH, samme tidsskrift, *Beilage-Band* 38, 513, 1914).

Det viste sig ved vore forsøk, at man ved anvendelse av

en saadan smelte kunde fremstille barium-bly-legeringer med et betydelig bariumindhold, og hvad som er det mest væsentlige, at smeltens natriumindhold¹ ikke blev utskilt sammen med barium i nogen *væsentlig* mængde. Analyser av de ved elektrolyse fremstillede legeringer viser eksempelvis sammen med et bariumindhold av 16,4 til 18,5^{0/0} kun et natriumindhold av ca. 1^{0/0}.

Ved den tekniske fremstilling av barium-bly-legeringer ved elektrolyse av en smelte, indeholdende klorbarium, klornatrium og klorkalium under anvendelse av smeltet bly som katode, kommer efter vore erfaringer følgende momenter i betragtning:

1. Man bør ikke fremstille legeringer med altfor høit bariumindhold, da legeringer med over ca. 8^{0/0} bariumindhold er meget litet holdbare i luften og derfor ikke egner sig som handels- eller lagervare. Hertil kommer ogsaa, at badspændingen stiger, naar katodens bariumindhold tiltar, saaledes at bariumutbyttet, pr. enhet anvendt strømmængde, stiller sig gunstigst ved fremstilling av *lavprocentige* legeringer. Man bør derfor vælge en saadan arbeidsmaate, at den fremstillede legering enten ikke er mere høiprocentig end 8^{0/0}, eller at den straks efter fremstillingen legeres med bly ned til denne bariummængde. Det kunde ogsaa komme i betragtning at arbeide saaledes, at man direkte fremstiller en legering med 2–4^{0/0} barium, saaledes som den anvendes som lagermetal.

Barium-bly-legeringer med over 5^{0/0} barium er meget skjøre. Legeringer med over 10^{0/0} lar sig med lethed pulverisere i en morter.

2. Man bør under fremstilling av legeringen være opmærksom paa, at den paa grund av sin sterke reduktionsevne har let for at reagere med oksydholdige materialer, saaledes bør den høiprocentige legering ikke ophetes eller omsmeltes i kar av glas, porselæn eller ildfast lere, ei heller i almindelige grafitdigler. Smeltningen av legeringen bør foregaa i jernkar, og elektrolysen bør mest hensigtsmæssig udføres i en stor og forholdsvis bred jerndigel, i hvis bund man anbringer et bad av bly efter at den til elektrolysen bestemte saltblanding er nedsmeltet.

¹ Og naturligvis endnu langt mindre kalium.

3. Anoden maa bestaa av et stof, som er motstandsdygtig mot klor ved de temperaturer, som det her er tale om, nemlig 600° — 650° . Man anvender derfor som anode hensigtsmæssig en stav av elektrodekul eller endnu bedre av grafit.
4. Der bør træffes forholdsregler for fjernelse av den klogas, som udvikles ved elektrolysen, mest hensigtsmæssig ved hjælp av et rør av glas, porselæn eller chamotte, som omgir anoden, og som rækker et stykke ned i saltsmelten, dette rør maa staa i forbindelse med en avsugningsindretning for gasen.
5. Det kar, hvori elektrolysen utføres, samt anodens afstand fra blybadet, maa vælges saaledes, at anodens afstand fra blybadet blir væsentlig mindre end anodens korteste afstand fra jerndigelens sidevæg. Anodens afstand fra blybadet bør være under halvdelen av anodens afstand fra indre digelvæg. Hvis saa ikke er tilfældet, risikerer man, at metallisk natrium utskilles paa digelens sidevæg, som ogsaa virker som katode. Dette natrium vil foruten at medføre direkte strømtap, virke meget skadelig ved at stige op til badets overflate, hvor det forbrænder i luften og derved forurenser smeltebadet med surstofholdige forbindelser. Ved en uheldig form og dimensionering av digel og anode kan efter vore erfaringer op til 45% av den anvendte strømmængde gaa tilspilde paa denne maate.
6. Med hensyn til den strømmængde og spænding, som bør anvendes ved elektrolysen, bør følgende momenter tages i betragtning:

Elektrodespændingen under fremstilling av ca. 10% -barium-bly ved laboratorieforsøk med en elektrodeafstand av ca. 1—1,5 cm. blev maalt til ca. 4—6 volt. Spændingen mellem elektroderne stiger naturligvis under selve elektrolysen, eftersom blykatoden optar barium. Spændingen er altsaa afhængig av følgende fire faktorer: elektrodeafstand, katodens bariumindhold, smeltens sammensætning og temperaturen; ved et apparat av tekniske dimensioner med tilsvarende noget større elektrodeafstand bør man disponere en driftsspænding av ca. 10 volt. Med hensyn til den strømmængde som kommer i betragtning ved den elektrolytiske utskillelse

av barium, kan følgende tal tjene til veiledning: 1 amp. time utskiller teoretisk 2,46 gr. barium. Regner man med et strømudbytte av 70 0/0, saa vil hver amp.time utskille ca. 1,7 gr. barium. Dette tilsvarende at der til utskillelse av 1 kg. barium ved en klemmespænding av 10 volt trænges 600 amp.timer, eller 6 kilowatt-timer. Et kilowattaar leverer altsaa ca. 1400 kg. metallisk barium.

Strømtætheten ved anoden bør efter vore forsøk ikke overskride 2,5 til 3 ampère pr. cm.² effektiv anodeoverflate. Strømtætheten ved katoden tør neppe ha overskredet 0,5—1,0 amp. p. cm.² ved vore forsøk. Arbeidsmetoden vil kunne belyses ved et av de utførte forsøk. Elektrolysen blev utført i en jerndigel av følgende dimensioner: Indre diameter ved bunden 38 mm., ved toppen 78 mm., høide 70 mm. Som katode blev indveiet 100 gr. rent bly, den smeltede blykatode havde en overflate av ca. 14 cm.². Anoden var en rund kulstav med diameter 6 mm., som dyppedes ca. 15 mm. dypt ned i smeltebadet; anodens virksomme overflate ca. 3 cm.² Som elektrolyt blev anvendt en smelte av 80 gr. bariumklorid, 50 gr. kaliumklorid, 30 gr. natriumklorid.

Elektrolysen blev utført, ved ca. 600—650° C. Der elektrolysertes i 60 minutter, herav 55 minutter med en strømstyrke av 6 ampère, 5 minutter indimellem med kun 4 ampère, da badets temperatur viste tendens til stigning. Ved elektrolysens begyndelse (6 amp. strømstyrke) var elektrodespændingen 5,5 volt, og steg under forsøket noget (til 5,8—6,2 volt, alt efter temperaturen). Under elektrolysen blev 12 gr. bariumklorid tilsat i portioner paa 4 gr. for at dække badets tap.

Den beholdte regulus (som dog ikke indeholdt *alt* metal) fandtes at veie 108 gr.

En analyse, som blev utført ved S. VOGT under ledelse av raastofkomiteens kemiker A. RØDLAND gav følgende tal:

Barium . . .	9,03 0/0
Natrium . . .	0,47 0/0
Kalium . . .	0,17 0/0
Klor ¹	0,09

¹ Klor skriver sig fra en minimal mængde av saltsmelten, som forurenses regulus.

Ved bariumbestemmelsen blev der lagt speciel vegt paa at undgaa forurensning ved bly, det veiede bariumsulfat kontrolleres at være absolut frit for bly.

Beregnes de ved elektrolysen frigjorte metallers mængde i forhold til den oprindelig indveiede blymængde (100 g.) saa faar man følgende tal for utbyttet:

9,9	g. barium
0,50	- natrium
0,16	- kalium

Foruten talrike forsøk over fremstilling av barium-bly-legering, omsmeltning og legering av samme, analyser av produkterne, blev der ogsaa utført egenvegtsbestemmelser av legeringerne og av elektrolysebadet. Endvidere blev der gjort forsøk over direkte fremstilling av barium-tin-legeringer og barium-zink-legeringer. Det viste sig, at ogsaa disse legeringer kan fremstilles paa analog maate, om end kun med forholdsvis mindre bariumindhold.

Det er ikke usandsynlig, at fremstilling av jordalkalimetallernes legeringer ved elektrolyse av analoge letsmettelige saltblandinger under anvendelse av flytende katoder kan ha en betydelig fremtid ogsaa utenfor barium-bly-legeringernes omraade, spesielt tør dette gjælde for legeringer av calcium.

II. Apparatkonstruktion for elektrolyse av barium-bly-legeringer.

Paa grundlag av forfatterens og L. THOMASSENS laboratorieforsøk blev der utarbeidet følgende forskrifter for apparatkonstruktion og for drift i større maalestok.

Apparatet til elektrolysen bestaar av følgende dele:

1. Likestrømsgenerator,
2. Reguleringsmotstand,
3. Elektrolysedigel,
4. Ovn til opvarmning av elektrolysedigel,
5. Anoden,
6. Kloravsugningsindretning,
7. Maaleinstrumenter.

1. Likestrømsgenerator.

Den til elektrolysen anvendte likestrøm tages fra en likestrøms-generator eller (ved drift i mindre maalestok) fra akkumulatorbatteri, som maa levere strøm med 10 volt spænding. Ampèretallet avhænger av den mængde barium, som man agter at fremstille pr. time, og man kan gaa ut fra at 1 amp.time tilsvare 1.7 gr. barium. Med en spænding av 10 volt vil dette tilsvare, at man til fremstilling av 1 kg. barium pr. time trænger 6 kw.

2. Reguleringsmotstand.

Det er hensigtsmæssig at indføre i strømveien en reguleringsmotstand. Hertil kan de gjængse typer av reguleringsmotstande (vandmotstand eller metalmotstand) anvendes.

3. Elektrolysedigelen.

Elektrolysedigelen maa bestaa av jern, dens godstykkelse bør være 1—2 cm. ved saadanne dimensioner, som tilsvare en beskikning av 20—100 kg. digelindhold. Digelens indre diameter bør være mindst 20—30 cm. Digelen bør utvendig være overtrukket med et ildfast stof, som beskytter den mot flammegasernes indvirkning, f. eks. karborundmaling eller et lag av ildfast lere. Dette lag bør ikke være for tykt for ikke at virke for sterkt varmeisolerende. Ved elektrolyse i meget stor maalestok kan der komme paa tale at anbringe i digelens bund en tapningsanordning for kontinuerlig drift. Med hensyn til konstruktion av en saadan tapningsindretning henvises til tilsvarende apparater, som anvendes ved elektrolytisk fremstilling av alkalimetallerne, og som findes nøiagtig beskrevet i »Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Gross-Industrie«, III Band: Die Elektrolyse feuerflüssiger Schmelzen, av dr. JEAN BILLITER, Halle 1918, og »Monographien über angewandte Elektrochemie« IX Band: »Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle«, av H. BECKER, Halle 1903.

Strømtilførselen til elektrolysedigelen kan ske gjennom en tyk jernstang, som er sveiset fast til digelen, og som er forbundet med en ledning fra strømgeneratoren, eller endnu bedre gjennom en kobberskinne.

4. *Ovnen.*

Elektrolysedigelen maa være anbragt i en ovn, som tillater ophetning av digelen til ca. 650° C. Ovnen maa være indrettet saaledes, at flammegaserne ikke stryker forbi digelens øvre aapning, men føres ut igjennem et særskilt avtræk. Opvarmningen kan ske ved fyring av hvilken som helst art, dog vil oljefyring være at foretrække paa grund av den bekvemme temperaturregulering. Med hensyn til brændselsforbruk i denne ovn kan der bemerkes, at nogen større varmetilførsel kun vil trænges ved igangsættelse av driften til nedsmeltning av bad og katodebly. Under selve driften vil den væsentligste del av opvarmningen leveres ved motstandsopvarmning under strømpassagen gjennom selve badet, og vil fyringen alene komme i betragtning til dækning av en mindre del av varmetapet og til finregulering av temperaturen. Med hensyn til konstruktion av en saadan ovn kan der likeledes henvises til den i forrige avsnit nævnte literatur.

5. *Anoden.*

Til anode anvender man hensigtsmessig en grafitelektrode, helst av god kvalitet f. eks. Acheson-grafit. Med hensyn til dimensionering av anoden bemerkes, at hver cm.^2 av anodeoverflaten kan belastes med 2—3 amp. Anoden bør dyppe ca. 2 cm. dypt i saltsmelten. En grafitelektrode av 4 cm. diameter vil saaledes fremby en strømførende overflate av ca. 37 cm.^2 og kan belastes med 100 amp., svarende til en bariumproduksjon av 170 gr. pr. time. Anoden bør ha en lengde av ca. 50 cm. Strømtilførselen sker gjennom 2 hule halvcyklindrer av kobber, som skrues fast rundt anodens øvre del. Skruingen bør efterskrues, naar ovnen kommer i drift, og anoden blir varm, da kobberet har en større termisk utvidelse end grafit. Hele anoden (inklusive kloravsugningsrøret) bør kunne haves og sænkes med en finregulerbar skruendretning for at kunne regulere avstanden mellom anoden og metalbadet. Anoden angripes noget, men ikke meget, av klorgasen, som utvikles, hvorved dens nedre ende efterhvert avtar i diameter. Saasnt denne formindskelse av diameteren blir generende, kan det nederste stykke av anoden sages av og hele anoden sænkes tilsvarende, eventuelt midlertidig erstattes av en reserveanode.

6. Kloravsugningsindretning.

Rundt anoden anbringes et rør av et syre- og ildfast materiale, hvis indre diameter bør være ca. 4 cm. større end anodens diameter. Dette rør kan hensigtsmessig bestaa av tungt smeltelig glas, meget hensigtsmessig er store lampecylindre. Kloravsugningsrøret bør være ca. 40 cm. langt. Det anbringes rundt anoden og fæstes til anodeholderen i saadan høide, at dens nedre ende staar 1—1,5 cm. høiere end anodens nedre ende. Oventil stænges kloravsugningsrøret med en prop av ildfast og syrefast materiale, f. eks. asbest, hvori der er anbragt 3 runde aapninger, 2 aapninger med en diameter av 5 mm. til indtak for luft under kloravsugningen, en med diameter 15 à 20 mm. til avsugning av klor-luft-blandingen. De tre aapninger anbringes med en indbyrdes avstand av 120°. Gjennem den største aapning stikkes et glas- eller stentøi-rør, saaledes at det rækker et stykke ind i det indre av kloravsugningsrøret. Gjennem dette rør avledes gasen ved hjælp av en sugepumpe (syrefast viftepumpe eller enklest vandstraaleluftpumpe). Anvendes vandstraaleluftpumpe, maa der mellem kloravsugningsrøret og vandstraaleluftpumpen anbringes 2 eller 3 tomme balloner for at hindre skade ved eventuel tilbakeslaaen av vand fra pumpen. Klogasen slippes enten like ut i atmosfæren eller føres gjennem absorbtionskar, fyldt med brændt kalk for at undgaa skade paa vegetationen. Kun ved større anlæg kan der bli tale om nyttiggjørelse av klor eller klorforbindelser.

7. Maaleinstrumenter.

Et voltmeter for intervallet 1—15 volt anbringes med tilledning fra elektrolysedigelen og fra grafitanodens top. Et ampèremeter anbringes i hovedstrømveien.

Almindelige regler vedrørende apparatur.

Ved drift i større maalestok kan det være hensigtssvarende at anbringe flere elektrolysedigler av samme dimensioner ved siden av hverandre, baade for at undgaa altfor store og tunge konstruktioner og for at fordele paafylldnings- og tapningstiderne for de enkelte digler paa en hensigtsmessig maate, saaledes at de nødvendige arbeidskræfter sysselsættes jevnt. Foruten selve

elektrolyseapparaterne, som er beskrevet ovenfor, tiltrænges der en tørreovn for saltene (cfr. arbejdsforskrifterne). Dimensioneringen av denne tørreovn afhænger selvfølgelig av den mængde barium, som skal fremstilles.

III. Arbejdsforskrifter for fremstilling av barium-bly-legeringer.

A. Almindelige forholdsregler.

De arbejdsforskrifter, som er meddelt nedenfor, bør følges nøiagtig, forat et tilfredsstillende resultat kan opnaaes. Ingen forandring i arbejdsgangen maa foretages uten konferance med sakyndige. Arbejderne maa indskjærpes forsigtighet ved arbeide med bariumsalte eller bariumlegeringer, da bariumforbindelser (med undtagelse av bariumsulfat) er giftige. Efter arbeide med bariumholdige substanser maa arbejderne vaske hænderne, og helst bør de under arbeidet benytte et særskilt sæt klær. Under elektrolysen maa der træffes saadanne anordninger, at ingen forgiftninger ved klor kan indtræffe, (cfr. anordninger for av-sugning av klorgas). Ogsaa ved arbeide med bly maa de almindelige hygieniske forholdsregler anvendes.

B. Raastofferne og deres behandling.

Som raastoffer anvendes foruten bly følgende 3 salte: bariumklorid, kaliumklorid og natriumklorid. Bariumklorid faaes i handelen som det vandholdige salt $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Dette salt maa ved tørring i en glødeovn (ved mørk rødglød, ca. $600^\circ C$) befries fuldstændig for sit vandindhold. Denne glødning bør vare mindst 3 timer. Kaliumklorid og natriumklorid maa glødes ved samme temperatur i ca. 1 time før de kan anvendes.

Det er av største betydning, at denne tørring utføres omhyggelig, da de mindste rester av vand i saltene umuliggjør bariumfremstillingen. Endvidere bemerkes der, at hvert av de tre salter maa glødes for sig, ikke blandet sammen, da en sammenblanding medfører smeltning ved gjensidig smeltepunktnedsettelse; det er praktisk talt umulig at utdrive vandet ved glød-

ning av en helt eller delvis smeltet blanding av saltene. Derfor er det ogsaa umulig at fjerne en eventuel rest av vand ved senere ophetning av det blandede elektrolysebad.

Hvert av saltene opbevares efter glødningen i rundt om tilloddede blikbokser. Tillodningen bør ske hurtigst mulig, da saltene ellers optar fugtighed fra luften.

Før saltene blandes til elektrolysebadet, prøves hvert salt for sig paa eventuelle rester av vand. Man tar ca. 4 gr. i et tørt reagensglas og gløder over en gasbrænder. Der skal hos bariumklorid ikke vise sig det mindste fugtighedsbeslag i de kolde dele av reagensglasset, hos kaliumklorid og natriumklorid skal ingen knitring høres ved ophetningen.

C. *Elektrolysebadet.*

De tre ovennævnte helt tørre salter blandes i følgende mængdeforhold: 8 vegtsdele bariumklorid, 5 vegtsdele kaliumklorid, 3 vegtsdele natriumklorid. Et andet hensigtsmæssig mængdeforhold er: 10 vegtsdele bariumklorid, 5 vegtsdele kaliumklorid, 3 vegtsdele natriumklorid. Blandingen bør foretas hurtig i en helt tør digel ved hjælp av en tør spade. Derefter fyldes saltene i elektrolysedigelen, som gjerne kan være forvarmet. Efterhvert som saltblandingen smelter ned, tilsættes mere av saltblandingen. Den mængde saltblanding, som skal til for at fylde elektrolysedigelen i smeltet tilstand til et bestemt niveau, kan beregnes efter egenvekten av den smeltede saltblanding, som ved 570° C er 2.08 for blandingsforholdet 8 vegtsdele bariumklorid, 5 vegtsdele kaliumklorid og 3 vegtsdele natriumklorid. Dybden av elektrolysebadet bør være mindst 4—5 cm., regnet fra overflaten av katodeblyet til overflaten av saltsmelten.

Naar hele saltblandingen er nedsmeltet, skal smelten være farveløs og helt klar. Eventuelle uopløste forurensninger kan fjernes ved hjælp av en forvarmet ske av jern eller nikkel.

D. *Tilsætning av katodebly.*

Efter at elektrolysebadet er nedsmeltet og er helt klart, kan bly til dannelse av den flytende blykatode tilsættes. Mængden av blyet beregnes efter den disponible strømmængde saaledes, at elektrolysen under dannelse av ca. 10 procentlig barium-

legering tar et helt eller halvt døgn, forat tapning av produktet kan ske regelmæssig en eller to gange i døgnet. Tilsætningen av bly bør ske paa følgende maate: rene og tørre blybarrer sættes en efter en ned i saltsmeltemassen, saaledes at de øieblikkelig dækkes helt av smelten for derved at undgaa oksydation i luften. Forat saltsmelten ikke skal størkne ved altfor hurtig tilsætning av store blymasser, tilsættes blybarrerne en for en med passende mellemrum.

E. *Elektrolysen.*

Før elektrolysen igangsættes, dyppes anoden og kloravsugningsrøret ned i saltsmelten. Før neddybningen bør baade anoden og avsugningsrøret opvarmes for ikke at bevirke lokalafrysning av smeltebadet; anoden bør, som ovenfor nævnt, stikke længere ned end kloravsugningsrøret. Derefter fugter man jerndigelens indre sidevægger og dens overkant med smeltebadet for at beskytte jernet mot oksydation. Før strømmen sættes paa, prøves effektiviteten av kloravsugningen ved igangsættelse av sugepumpen. Der maa specielt paasees, at der er tilstrækkelig lufttilgang til avsugningsrøret, saaledes at ikke den smeltede saltmasse suges op i kloravsugningsrøret. De lufthuller, som er bestemt hertil, maa under elektrolysens gang passes med regelmæssige mellemrum for at hindre tilstopning ved sprutning fra saltoverflaten. Naar kloravsugningen er fundet iorden, sættes strømmen paa, idet strømstyrke og spænding reguleres baade ved en reguleringsmotstand og ved hævnning og sænkning av anoden.

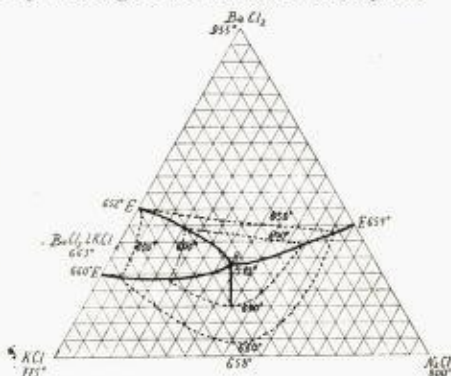
Der maa føres nøiagtig journal over badets spænding og ampèreforbruk med avlæsning mindst hver time. Ved hjælp av ampèreforbruket kan man beregne den mængde barium, som er utskilt. Dette er av stor betydning, da man med regelmæssige mellemrum, helst hver time, bør paafylde tørt klorbarium til erstatning av den klorbariummængde, som er forbrukt. Hver ampèretime forbruger 2.6 gr. bariumklorid. For hvert kilo bariumklorid, som under elektrolysen tilsættes badet, bør der samtidig tilsættes 100 gr. natriumklorid for at erstatte den natriummængde, som gaar ind i legeringen, samt eventuelt ca. 10—20 gr. kaliumklorid.

Forbruket av klorbarium og den derved foraarsagede forandring i badets sammensætning kan ogsaa til stadighet kontrolleres ved hjælp av et aræometer, som flyter i saltsmelten.

Bariumkloridet er nemlig saa meget tyngre end kaliumklorid og natriumklorid, at en formindskelse av smeltens bariumkloridindhold meget tydelig viser sig i en formindskelse av smeltens egenvegt og derav følgende synkning av aræometeret. Aræometeret bør bestaa av et i begge ender lukket nikkelrør, i hvis ene ende der indvendig er anbragt et passende ballastlegeme. Aræometeret bør være saaledes dimensionert og ballastet, at det i en smelte med egenvegt 2.0 synker ned til $\frac{4}{5}$ av sin totallængde. Aræometeret maa ikke være loddet men sveiset. Indsynkningsdybden for aræometeret i den oprindelige smelte før elektrolysen bør avmerkes tydelig. Saa snart aræometeret synker paa grund av forbruk av bariumklorid, tilføres tørt bariumklorid, indtil aræometeret igjen viser den rigtige egenvegt. Aræometeravlæsningerne bør altid gjøres ved en og samme badtemperatur.

Badets temperatur kan kontrolleres ved et elektrisk pyrometer eller med tilstrækkelig nøiagtighet ved glødningsgraden, idet det skal holdes paa mørk rødglød. Det er ikke hensigtsmæssig at gjennomføre elektrolysen ved det laveste størknings-

punkt for blandinger av bariumklorid, kaliumklorid, natriumklorid (542° C), idet selv en liten forandring i badets sammensætning da vilde medføre en delvis utkrystallisation av badets bestanddele. Man staar betydelig friere med hensyn til variationer i badets sammensætning ved 600° eller 650° , som det vil sees av vedføjede diagram, som viser isotermerne for 600° og 650° . Badets sammensætning kan ved disse temperaturer variere indenfor grænserne av de prikkede isotermer uten at krystallisation



Smeltediagram for systemet BaCl₂, KCl, NaCl efter H. GEMSKY, E. JÄNECKE, H. VORTISCH¹. Koncentrationerne er avsat i molekularprocenter, eutektiske punkter er betegnet med E, liquidusisotermerne for 650° og 600° er indtegnet med prikkede linjer.

¹ Sml. den paa s. 8 opførte literatur.

stallisation finder sted. Ved variation av badets sammensætning vil man i nogen grad kunne regulere mængdeforholdet mellem barium og natrium i produktet, idet legeringen maa bli relativt fattigere paa natrium, dersom bariumkloridmængden økes. Bad-temperaturen maa under ingen omstændighed tillates at stige over 650° , da der ellers dannes metaltaaker, som fuldstændig hindrer elektrolysens normale forløp. Er temperaturen steget over 650° , maa digelens indhold straks kjøles ned til 600° for at ophæve metaltaakedannelsen.

Temperaturreguleringen kan foretas dels ved regulering av fyringen, dels ved reguleringsmotstanden for den elektriske strøm.

Det kan være hensigtsmæssig at foreta omrøring baade i saltsmelten og i det nedenfor liggende blybad med en grafitstav. Grafitstaven maa renses og tørres omhyggelig, for hver gang den kommer i berøring med badet. Under omrøringen maa der iagttas forsigtighed for ikke at volde kortslutning mellem elektroderne med grafitstaven. Under hele elektrolysen bør man være opmærksom paa den mulighed, at natrium kan utelektrolyseres paa jerndigelens sidevæg. Natriumdannelsen vises ved, at smaa natriumkuler stiger op til badets overflåte, hvor de forbrænder med gul flamme under sterke smeld. Natriumdannelse hindres ved at sænke anoden, saaledes at avstanden mellem anoden og katoden er under halvparten av avstanden fra anoden til sidevæggene.

Forøvrig bør man ta hensyn til, at den flytende katode ved optagelsen av barium vokser i volum, saaledes at metalbladets overflåte hæves; anoden maa hæves tilsvarende.

F. Tapning av barium-bly-legering.

a. Tapningen bør ske med 12 eller 24 timers mellemrum (se ovenfor). Ved drift i mindre maalestok kan tapning ske paa den maate, at man med en forvarmet jernøse tømmer metalbadet ut av elektrolysedigelen. Ved drift i større maalestok bør en særskilt tapninsordning anbringes i digelens bund. Under tapningen bør strømmen avbrytes. Støpning av bariumbly bør foretas i tyndvæggede, vandkjølede kokiller av jernblik for at undgaa saigring. Kokillernes indre bør holdes rent. De maa ikke være

fugtige indvendig. Barium-bly-legeringen bør snarest mulig forarbeides til lavprocentig legering (2 eller 4 procentig), da den er litet holdbar i luften. Angaaende støpning av lavprocentig barium-bly-legering og de forholdsregler, som maa iagttas ved saadan støpning henvises til læreboken av CZOCHRALSKI-WELTER: »Lagermetalle und ihre technologische Bewertung« side 15. Støpningen bør ske ved 400° , og under et dække av *absolut tørt* trækul.

b. Tapning av barium-bly-legering kan ogsaa foretas efter følgende fremgangsmaate, som kan fremby adskillige fordele fremfor den ovenfor nævnte. Naar en tilstrækkelig mængde ti-procentig legering er dannet i elektrolysedigelen, heldes smeltet bly gjennem saltsmelten ned i barium-bly-legeringen, idet der her til tas en saadan mængde smeltet bly at der resulterer en legering av den styrkegrad, man maatte ønske. Derefter heldes saltsmeltmassen over i en forvarmet anden elektrolysedigel, hvori elektrolysen saa fortsættes paa samme maate, medens den færdigdannede metalsmelte fra første digel støpes paa vanlig maate i de ovenfor nævnte kokiller. Ved denne fremgangsmaate opnaar man fremforalt, at den forholdsvis høiprocentige legering, som er dannet ved elektrolysen, ikke kommer i berøring med luften, før den er passende fortyndet.

G. *Gjenoptagelse av elektrolysen efter tapning av barium-bly.*

Efter tapningen av legeringen paafyldes en ny blykatode, som angit under D. Derefter fjernes med en ske av jern eller nikkel eventuelle faste forurensninger fra elektrolysebadet, og saa gjenoptas elektrolysen.

H. *Om vedlikehold og renhold av apparatur.*

Alt apparatur som anvendes bør holdes i ren og tør stand, ogsaa naar det ikke er i bruk. Ved avbrytelser i driften maa der iagttas følgende forholdsregler: Saltsmelten maa øieblikkelig fjernes av elektrolysedigelen, og denne maa renses og varmes omhyggelig for at fjerne ethvert spor av saltene og fugtighet. Det samme gjælder grafitanoden og kloravsugningsrøret. Videre maa det

ledningssystem, som klogasen suges igjennem, renses omhyggelig under hver driftsstans.

Den størknede badsmelte bør i almindelighed ikke anvendes omigjen efter en driftsstans, da den overmaade hurtig efter størkningen optar fugtighed som *ikke* kan fjernes ved gjenopretning. Hvis den skal benyttes paanyt, maa den, før den størkner, støpes ned i jernbeholdere, som lukkes med et tilloddet laak.

IV. Tal av betydning for fremstilling av barium-bly-legeringer.

Temperaturer.

Smeltepunkt av bly	327° C.
Smeltepunkt av barium	850° C.
Smeltepunkt av eutektikum Ba ₃ Pb—Pb med 4,5 ⁰ / ₀ barium	282° C. ¹
Smeltepunkt av BaCl ₂	955° C.
Smeltepunkt av KCl	775° C.
Smeltepunkt av NaCl	800° C.
Smeltepunkt av eutektikum BaCl ₂ , KCl, NaCl	542° C.
Passende temperatur for elektrolysen	600—650° C.

Kemiske tal.

Sammensætningen av elektrolysebadet er: 8—10 vegtsdele BaCl₂, 5 vegtsdele KCl, 3 vegtsdele NaCl.

For hver vegtsdel BaCl₂, som under elektrolysen sættes til smeltebadet, maa der samtidig tilsættes 0.1 vegtsdel NaCl.

1 kg. BaCl ₂ · 2H ₂ O tilsvare	0.853 kg. BaCl ₂
1 » BaCl ₂ · 2H ₂ O —	0.562 » Ba.
1 » BaCl ₂ tilsvare	1.173 » BaCl ₂ 2H ₂ O
1 » BaCl ₂ —	0.660 » Ba
1 » Ba —	1.778 » BaCl ₂ 2H ₂ O
1 » Ba —	1.526 » BaCl ₂
1 » NaCl —	0.393 » Na
1 » Na —	2.542 » NaCl

¹ Efter CZOCHRALSKI og RASSOW. konf. s. 30.

Specifik vegt.

Bly fast 11.37,	bly, smeltet ved 327° C. 10.65
Barium, fast, 3.8	
Barium-bly-legering med 8 0/0 barium, fast, 10.2	
BaCl ₂ , fast, 3.85	
KCl, fast, 2.00	KCl, smeltet ved 750° C. 1.63
NaCl, fast, 2.17	NaCl, smeltet ved 750° C. 1.65
Elektrolysebadet, fast 2.68, elektrolysebadet, smeltet ved 570° C. 2.08 (8 vegtsdele BaCl ₂ , 5 KCl, 3 NaCl).	

Elektriske tal.

1 ampèretime utskiller:	teoretisk	praktisk ved elektrolyse av ovenanførte saltsmelte
Barium	2.46 gr.	} 1.7 gr.
Natrium	0.83 gr.	
1 ampèretime spalter	teoretisk	praktisk
BaCl ₂	3.75 gr.	} 2.6 gr.
NaCl	2.10 gr.	

Den passende badspænding ved elektrolysen (klemmespænding ved elektroderne) er:

Smaa laboratorieapparater; elektrodeavstand 1-1.5 cm. 4.8—6 volt.
Tekniske apparater, elektrodeavstand 2-3 cm. 6—10 volt.

Strømtætheten ved anoden bør ikke overskride 2.5—3 ampère pr. kvadratcentimeter effektiv anodeoverflate.

V. Analyse av barium-bly-legeringer.

AV L. THOMASSEN.

Med hensyn til analysemetoder for barium-bly-legeringer kan følgende bemerkes:

Man maa ved analysen ta hensyn til, at høiprocentige (8 0/0 eller derover) barium-bly-legeringer oksyderes i luften, og at der til analyse derfor maa uttas friskt materiale fra det indre av større prøvestykker. Det gjælder at bestemme barium, bly og natrium. Med hensyn til analysemetoder for barium og bly-bestemmelser kan der henvises til TREADWELL: Kurzes Lehr-

buch der analytischen Chemie, Band 2, 1913, side 146. Der kan til de av TREADWELL beskrevne analysemetoder tilføies, at behandlingen av sulfatbundfaldet med ammonium-acetat maa gjøres meget omhyggelig, idet residuet opløses i koncentrert svovlsyre og ekstraheres med ammoniumacetat 2—3 gange. Natriumindholdet veies som natriumsulfat efter inddampning av den oppløsning, som blir tilbake, efterat bly og barium er fjernet som sulfater. Filtreringen av blyulfat maa gjentas endnu en gang eller gjentagne ganger, efterat natriumsulfatopløsningen er inddampet til et litet volum, da der paa dette stadium utskilles smaa gjenværende rester av blyulfat.

Til analyse anvendes hensigtsmessig ca. 0.7 gr. av legeringen. Legeringen opløses let i fortyndet salpetersyre paa vandbad. Dersom det kun gjælder at foreta en tilnærmet bestemmelse av bariumindholdet i legeringen, f. eks. til driftskontrol under den fabrikmæssige fremstilling, specielt hvor det gjælder legeringer, som er saapas høiprocentige som 8 0/0, kan det være hensigtsmessig at benytte sig av egenvegtsbestemmelsen. Egenvegten bestemmes i pyknometer i benzol eller xylo. Vand kan naturligvis ikke anvendes, da bariumrike legeringer angripes sterkt av vand.

Følgende egenvegtsbestemmelser blev gjort og kan tjene som grundlag ved anvendelse av denne metode:

Barium-bly-legeringer med et natriumindhold, der er ca. 6 0/0 av bariumindholdet:

0/0 barium	specifikk vekt
17.0	8.80
6.3	10.41
ca. 4	10.83
Egenvegten av rent bly er 11.37.	

VI. Om bariumraastoffer.

De viktigste bariumraastoffer, som alene kommer i betragtning for industriel fremstilling av bariumholdige produkter, er mineralerne baryt (tungspat), $BaSO_4$ og witherit, $BaCO_3$.

Angaaende verdensproduksjonen av bariumraastoffer kan følgende tal tjene til orientering.

Den samlede verdensproduktion av tungspat utgjorde i 1913 ca. 350 000 ton, hovedproduktionsland er Tyskland, De forenede Stater, Storbritannien.

Produktion av raa tungspat, i metriske ton¹.

	1913	1919
Tyskland	ca. 200 000 ²	
Storbritannien	48 792	61 054
Forenede Stater . . .	41 105	172 370
Italien	12 970	19 390
Frankrike	12 236	
Belgien	12 000	
Spanien	3 049	11 459

Produktionen av witherit er meget mindre, hovedmængden kommer fra Storbritannien, hvor der 1911 produceres ca. 10 000 ton³.

Produktionen av bariummineraler medgaar nu helt overveiende til anvendelse i pigmentfarveindustrien. Bariumsulfat brukes dels i ren tilstand som hvit malerfarve, permanentvidt, dels blandet med andre mineralpigmenter, dels som substrat for saakaldte lakpigmenter, som bestaar av en anorganisk fyldmasse specielt bariumsulfat, hvorpaa der er utfældt organiske farvestoffer. En betydelig del av produktionen medgaar ogsaa til fremstilling av det komplekse pigment »lithopon«, som bestaar av bariumsulfat og zinksulfid, som er fremstillet ved gjensidig omsætning av bariumsulfid og zinksulfat.

Handelens bariumklorid fremstilles dels ved behandling av witherit med saltsyre, dels av tungspat. Tungspaten reduceres hertil som regel med kul til bariumsulfid, som saa dekomponeres med saltsyre under dannelse av bariumklorid.

¹ Efter G. A. ROUSH, The Mineral Industry 1920, p 58, New York og London, 1921.

² Efter skjønsmæssig opgave hos B. DAMMER og O. TIETZE, Die nutzbaren Mineralien, Bd. 2, 1914, p 40, skal *produktionen* av tungspat i Tyskland omkring 1912—13 aarlig har utgjort ca. 200 000—220 000 ton. Sikre statistiske tal foreligger kun angaaende den *eksporterte* mængde, som i 1913 utgjorde 158 065 ton.

³ DAMMER—TIETZE, l. c. Bd. I, 1913, p. 462.

Bariumkloridet renses saa, om nødvendig, ved enkel eller gjentagen omkrystallisation og bringes i handelen som det vandholdige salt $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Til elektrolytisk fremstilling av bariumlegeringer maa dette salt kalcineres, hvorved det vandfrie salt erholdes.

Dersom den tekniske utvikling kommer til at medføre en storproduksjon av bariumlegeringer, vil man vistnok med fordel kunne gaa til direkte fremstilling av vandfrit bariumklorid.

En række forsøk har vist, at direkte fremstilling av vandfrit bariumklorid kan gjennomføres ved at behandle tungspat med svovkloryr. Dersom denne metode viser sig hensigtsmessig ogsaa i større maalestok, kunde der bli tale om at kombinere fremstillingen av bariumklorid med den elektrolytiske fremstilling av bariumlegeringer, saaledes at den ved elektrolysen frigjorte klormængde anvendes til fremstilling av vandfrit klorbarium av tungspat, under benyttelse av mellemproduktet svovkloryr.

Da bearbeidelsen av bariumspørsmålet oprindelig tok sigte paa indenlandsk fremstilling av bariumlegeringer spesielt under importkriser, til erstatning av andre, importerte legeringer, blev der ogsaa optat undersøkelser over de indenlandske tilgange av bariumraastoffer.

Norge er fattig paa bariummineraler. Man blev straks klar over, at de indenlandske tilganger av bariummineraler paa ingen maate kan danne en basis for storindustriell produksjon; men at de alene kan betraktes som en meget begrenset reservebeholdning, som muliggjør en beskjeden drift i kortere tidsrum, naar bariummaterialer ikke kan skaffes fra utlandet.

Baryt (tungspat) er i smaa mengder fundet paa en række norske forekomster (sml. TH. VOGT, Schwerspat aus norwegischen Vorkommen, Norsk geologisk tidsskrift, Bd. I, No 9, 1908).

Kun faa forekomster kan levere tekniske kvantiteter av tungspat, disse er:

Vinoren sølvgruber ved Kongsberg.

Traag zinkgruber i Bamle.

Desuten kjendes en forekomst paa Bjørnøen.

Forekomsten ved Vinoren blev nærmere undersøkt av myntmester Dr. C. BUGGE. Han meddeler i en beretning av ^{30/9} 1920,

at man av berghalden øst for Valdres, Vinoren, antagelig vil kunne utskelde nogle ton tungspat.

En større gjennemsnittsprøve fra denne forekomst fandtes at bestaa av meget rent $BaSO_4$.

Om forekomsten ved Traag foreligger endel oplysninger i et arbeide av J. H. L. VOGT¹. Han oppgir at tungspatgangens tykkelse er 0.25—2.50 m. Da det var ønskelig at faa nærmere oplysninger om den barytmængde, som kan paaregnes fra denne forekomst, har bergingeniør Arne Bugge i 1920 foretat en befarung. Han meddeler følgende (i beretning av ^{24/9} 1920):

Tungspaten blev paatruffet under drift av »Asdalsstollen«, som blev drevet efter en zinkblende-førende kvartsgang. Tungspatgangen optræder parallelt med kvartsgangen, men overskjærer den paa et sted.

Ifølge A. BUGGES undersøkelse er tungspatgangens mægtighet i almindelighet 10—20 cm. eller mindre, kun paa to steder har gangen en større bredde, som maksimalt gaar op til over en meter, etsteds saaes gangen blottet med en synlig mægtighet av 0.60 til over 1 m. i 4.5 m. længde.

Tungspatgangen er blottet i en længde av ca. 65 m.

To prøver fra sidstnevnte sted blev analyseret; 1 er en gjennemsnittsprøve tvers over gangens mægtighet, prøve 2 bestaar av utplukkede stykker. Prøve 3 er tat fra en anden utvidelse av gangen; her bestaar gangen praktisk talt helt av kalkspat. Desuten blev en prøve av kvartsgangen (4) analysert.

Det for tiden blottede areal av nogenlunde ren tungspat blev av bergingeniør BUGGE anslaaet til ca. 3.5 m². Ved ortdrift kan man vente at faa utvidet arealet noget. Gangen synes dog overalt at være opfyldt av store smale druserum, og man maa derfor i enhver retning være forberedt paa et pludselig ophør av de større tungspatansamlinger.

Analyserne blev utført av hr. ingeniørkemiker L. THOMASSEN, de gav følgende resultat:

	1	2	3	4
$BaSO_4$	99,22	99,34	Spor	37,20

¹ J. H. L. VOGT, Über die Erzgänge zu Traag in Bamle, Norwegen, Zeitschrift für praktische Geologie, 15, 1907, p. 210.

Professor Dr. O. HOLTEDAHL har gitt en beretning (av 6/10 1920) om en tungspatforekomst paa Bjørnøen. Han meddeler følgende:

*Bjørnøens ældste bergartkompleks, den saakaldte Heclahookformation, er meget almindelig gjennemsat av tynde minealganger, hvis hovedbestanddel er baryt. Gangenes tykkelse varierer fra faa millimeter til over en halv meter; ofte gjennemsætter de Heclahookbergarterne som et netverk.

Noget mer nøiagtig kjendskap til disse ganger har man kun fra et strøk ved øens sydøstkyst, omkring munningen av Russeelven. Her gaar flere (blyglansførende) barytganger ind fra kystskrænten; en er paavist (av den svenske geolog Dr. ANTEVS) at ha en tykkelse av ca. 32 cm. i en længde av 37 m.; længer ind avtar tykkelsen. En anden gang har ved og straks indenfor kysten en tykkelse av 45—55 cm. Blyglansindholdet er i gjennemsnit ikke over 10—15 volumprocent, det resterende baryt, saavidt man nu vet. Nøiagtige undersøkelser av gangmassen er dog ikke utført. Gangene staar lodret.

Mængden av baryt i disse to ganger, beregnet ned til havnivaet (kystskrænten er 20 m. høi) og 35 m. ind fra kysten, vil dreie sig om 2000 ton. Det er ikke tvilsomt, at den samlede mængde baryt paa øen maa være meget betydelig, men at flertallet av gangene er for tynde til at betinge en nogenlunde billig drift. Til slutning skal bemerkes, at der er paavist strontianit i en gangmasse, i det samme strøk ved Russeelvens munding, uten at den procentvise mængde av dette mineral kan opgis.

Dersom bariumlegeringer fremtidig faar større anvendelse, saaledes at en produktion i meget stor maalestok blir nødvendig, vilde Norge, som disponerer den til elektrolysen nødvendige vandkraft, kunne komme i betragtning som produktionssted. Imidlertid maatte en saadan produktion helt ut baseres paa indførte bariumraastoffer, idet de indenlandske raastoffer ikke findes i tilstrækkelig mængde hertil. Verdensproduksjonen av bariumraastoffer er dog fordelt mellem saa mange stater (konf. s. 25), at en skadelig monopolisering av de utenlandske raastoffilganger neppe er tænkelig.

VII. Om anvendelse av bariumlegeringer.

Hittil har kun bariums legeringer med bly fundet teknisk anvendelse.

Der er som regel anvendt legeringer med ca. 2—ca. 4 0/0 barium, tildels ogsaa legeringer, som ved siden av barium har indeholdt andre letmetaller, specielt calcium. Ogsaa smaa mængder kviksølv har været benyttet som tilsætninger til barium-bly-legeringerne, endvidere kobber og aluminium.

Bariumbly har været anvendt dels som lagermetal (Lurgi-metal), specielt i Tyskland, dels som erstatning for haardbly (antimonbly) til forskjellige øiemed, hvortil der kræves en tung og samtidig haard legering, specielt i de Forenede Stater (under navnet Frary-metal).

Anvendelsen som lagermetal hat git teknisk set meget gunstige resultater (konf. den i det følgende opførte literatur).

Anvendelsen av saadanne legeringer som lagermetal frembyr dog den ulempe, at støpningen av legeringen kræver særlig omhu, dersom bariumtap ved delvis oksydation skal undgaaes. Det er derfor ikke usandsynlig, at andre legeringer vil fortrænge bariumbly fra dette felt.

Anvendelsen av barium som hærtningsmiddel for saadanne blyfabrikata, som ikke kræver gjentagen omstøpning, vil derimot sikkerlig vinde frem til at bli av ganske stor teknisk betydning.

Det er ikke utænkelig, at ogsaa bariums legeringer med andre tungmetaller fremtidig vil kunne finde teknisk anvendelse.

G. W. STOSE¹ oplyser, at barium anvendes i legeringer med bly, sammen med calcium. Saadanne legeringer finder anvendelse istedenfor antimonbly. De er tyngre og mindre skjøre end antimonbly er, og brukes til shrapnel-kuler og i automobilindustrien.

J. CZOCHRALSKI og G. WELTER² gir i sin bok om lagermetaller en meget utførlig fremstilling vedrørende anvendelsen av barium-bly (Lurgi-metal) som lagermetal. Foruten indgaaende

¹ G. W. STOSE, Barytes and Barium-Products 1918, Mineral Resources of the United States 1918, Bd. 2, 1920.

² J. CZOCHRALSKI u. G. WELTER, Lagermetalle und ihre technologische Bewertung, Berlin 1920.

data om legeringens mekaniske egenskaper meddeles ogsaa detaillerte forskrifter for legeringens behandling. Efter denne kilde indeholder Lurgi-metal 2—4 0/0 barium, samt optil 1 0/0 av andre metaller.

En fremstilling av smeltediagrammet bly-barium i omraadet mellem rent bly og bly med 10 0/0 bariumindhold er offentliggjort av J. CZOCHRALSKI og E. RASSOW¹. Avhandlingen er ikke tilgjengelig her, referat findes i Chem. Centralbl..

En temmelig indgaaende drøftelse vedrørende barium-blylegeringers anvendelighet som lagermetal findes ogsaa i en fremstilling av A. KESSNER².

Han gir ogsaa utførlige anvisninger for støpning av lagermetal av denne type (med ca. 3 0/0 barium).

Et meget viktig arbeide over bariumlegeringsindustrien i de Forenede Stater, som allerede er nævnt i indledningen, er offentliggjort av WM. A. COWAN, L. D. SIMPKINS og G. O. HIERS³.

Avhandlingen omhandler fabrikationen av barium-calcium-blylegeringer, som under navn av Frary-metal anvendes i De forenede Stater til de samme øiemed som Lurgi-metal i Mellemeuropa.

Av særlig interesse er opplysningen om, at elektrolysen sker med et smeltet blybad som katode, som elektrolyt oppgis en calciumklorid-bariumklorid-smelte. Fabrikationen foregaar ved United Lead Co's fabrikk i Keokuk, Iowa. Industriens omfang fremgaar av det faktum, at der anvendes et betydelig antal (mindst 14) elektrolyseapparater, hvert med en kapasitet av 2 ton. Bortsett fra den anvendte elektrolyt synes fremstillingen at ligge nær op til den av os anbefalte arbeidsmaate.

Der fremstilles en legering, som indeholder optil 2 0/0 barium og optil 1 0/0 calcium, resten bly. Av interesse er det, at kviksølv tilsættes i mængde optil 1.50 0/0, sandsynligvis for at

¹ J. CZOCHRALSKI og E. RASSOW, Beitrag zum Konstitutionsdiagramm des Systems Blei-Baryum, Zeitschr. f. Metallkunde, 12, 1920, 337.

² A. KESSNER, Ausnutzung und Veredlung deutscher Rohstoffe, Berlin, 1921, p. 142—145.

³ The Electrolytically Produced Calcium-Barium-Lead-Alloys Comprising Frary-Metal, Am. Electrochem. Soc. Adv. Copy 17, 2 Oct. 1921.

forbedre legeringens kemiske motstandsdygtighet under omsmeltinger.

Dernæst gis en beretning om størkningsdiagrammerne for systemerne barium-bly og calcium-bly (konf. ogsaa s. 30). Frary-metallet indeholder komponenterne Ca_3Pb og Ba_3Pb , som de først utkrystalliserede bestanddele i en eutektisk grundmasse, som bestaar av bly (med muligens noget calcium og barium i fast opløsning) sammen med disse to forbindelser.

Ved omsmelting skal Frary-metallet forholde sig gunstigere end Lurgi-metall.

En række oplysninger behandler det interessante fænomen, at Frary-metallet tiltar i haardhet i nogen tid efter støpningen. Ogsaa varmebehandling forøker haardheten. Tilslut omtales anvendelsen av metallet.

W. BORCHERS meddeler i sin *Elektrometallurgie*, 3. utgave 1903, s. 43, at der til elektrolytisk fremstilling av natrium med fordel kan benyttes en blanding av natriumklorid, kaliumklorid og jordalkaliklorid (efter GRABAU). I et senere avsnit (pag. 59) omtaler BORCHERS fremstilling av *natriumbly* ved elektrolyse av saltsmelter. Der meddeles ikke uttrykkelig hvilken saltblanding der anvendes som elektrolyt, men der antydes, at de samme saltblandinger som ved natriumfremstilling kan anvendes. Forsaa vidt staa BORCHERS opgave i strid med vore erfaringer, dersom han mener at kunne fremstille *natriumbly* av en natrium-kalium-barium-klorid-smelte.

H. BECKER henviser i sin bok »Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle«, Halle 1903, pag. 81, til BORCHERS med opgave over at natriumbly kan fremstilles bl. a. ved elektrolyse av en saltsmelte bestaaende av natrium-klorid, kalium-klorid, barium-klorid med en katode av flytende bly.

Følgende norske patenter vedrører barium-bly-legeringer:

Norsk patent 31900 av $7/3$ 1921:

United Lead Company av New York. Fremgangsmaate til fremstilling av haarde til støpning egnede blylegeringer (prioritet fra $5/3$ 1920).

Patentet angaar anvendelse av calcium til hærkning av bly, fortrinsvis i mængder under 2⁰/₀ og under eventuel tilsætning av lidt kobber som hærkningsmiddel. Legeringen skal fortrinsvis anvendes som typemetal og til ammunition. Fremstillingsmaaten er ikke omtalt i patentskriftet.

Norsk patent 31902 av ⁷/₃ 1921:

United Lead Company av New York, Fremgangsmaate til fremstilling av haarde til støpning egnede blylegeringer (prioritet fra ⁵/₃ 1920).

Patentet er i sin formulering nær analogt med det foregaaende, og omtaler anvendelse av flere jordalkalimetaller samtidig til hærkning av bly, anvendt i en mængde av tilsammen ikke over 2⁰/₀, eventuelt under tilsætning av lidt kobber. Der nævnes eksempelvis legeringer, indeholdende ved siden av bly (og eventuelt kobber) metallerne magnesium, calcium, strontium, barium.

Norsk patent 31903 av ⁷/₃ 1921:

United Lead Company av New York, Fremgangsmaate til fremstilling av haarde, til støpning egnede blylegeringer (prioritet fra ⁵/₃ 1920).

Patentet er i sin formulering nær analogt med de to foregaaende. Det beskriver anvendelse av barium som hærkningsmiddel for bly, anvendt i mængder op til 10⁰/₀, eksempelvis 3 eller 6⁰/₀, eventuelt med lidt kobber, eksempelvis 0,25⁰/₀. Tilsætning av kobber skal øke legeringens seighet og gjøre legeringen mere finkornet.

Norsk patent 33101 av ¹²/₉ 1921:

Metallbank und Metallurgische Aktiengesellschaft av Frankfurt a/M., Lagermetal, (prioritet fra ¹⁸/₁ 1917).

Patentet omhandler anvendelse av barium-bly-legeringer som lagermetal (legeringer med indtil 5⁰/₀ barium, fortrinsvis 2—4⁰/₀ barium), samt saadanne legeringer, som desuten indeholder smaa mængder av andre metaller. Av interesse er en bemerkning om, at et natriumindhold virker gunstig, dersom mængden av natrium holder sig indenfor grænsen 0,3—0,5⁰/₀ ved siden av 2,5—3⁰/₀ barium. Tilsætning av kalcium og aluminium anbefales. Ogsaa magnesium, kobber og zink kan tilsættes. Fremstillingsmaaten omtales ikke i patentskriftet.

Norsk patent 33102 av ¹²/₉ 1921:

United Lead Company av New York, Fremgangsmaate til fremstilling av haarde blylegeringer (prioritet av ⁵/₃ 1920).

Patentet omhandler fremstilling av bly-barium-calcium-legeringer, bestaaende overveiende av bly, dernæst av barium og calcium, fortrinsvis med en bariummengde, som er dobbelt saa stor som calciummengden.

Fremstillingsmaaten skal bero paa spaltning av bariumsalte (og-calciumsalte) f. eks. kloriderne under indvirkning av *den elektriske lysbue* i nærvær av metallisk bly. Metoden paastaaes altsaa at bero paa den termiske dissociation av barium- og calciumsaltene. Nærvær av lidt natriumklorid paastaaes at virke gunstig, idet saltenes smeltetemperatur nedsættes uten at legeringen optar betydelige mengder av natrium.

Norsk patent 33164 av ³/₁₀ 1921:

United Lead Company av New York, Fremgangsmaate til fremstilling av haarde blylegeringer (prioritet av ²⁷/₆ 1920).

Patentet omtaler specielt anvendelse av kviksølv som tilsetning til barium-bly-legeringer (og hermed analoge blylegeringer).

Av særlig interesse er beskrivelsen av fabrikkationsmetoden, som gaar ut paa elektrolytisk spaltning av smeltede salte, under anvendelse av smeltet bly som katode. Specielt omtales legeringer av denne type som egnede til anvendelse som lagermetal, eksempelvis av sammensætningen: Barium 1⁰/₀, Calcium 0,5⁰/₀, Kviksølv 0,25⁰/₀, Tin 0,25⁰/₀, Zink 0,10⁰/₀, Aluminium 0,02⁰/₀, Bly 97,88⁰/₀. Tilsætningen av aluminium skal forminske legeringens tilbøielighet til slaggdannelse. Kviksølvet paastaaes at gjøre legeringen bedre egnet til lagermetal og at øke haardheten.

I et tysk patent (301380 av ¹⁹/₁ 1917) beskytter Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Frankfurt, legeringer av bly med indtil 10⁰/₀ barium og strontium, legeringen forbedres ved tilsetning av calcium og natrium, i en mengde, som sammen med barium og strontium ikke overskrider 10⁰/₀¹.

¹ Chem. Centralbl. 1921 IV, 120.

I et tillægspatent (307 672 av ^{1/11} 1917) beskyttes anvendelse av bly-barium-legeringer til saadanne øiemed, hvor der foruten fasthet kræves motstandsevne mot syrer (saasom akkumulatorplater, syrepumper og ventilatorer for sure gasarter og dampe)¹.

Sammenlignes oplysningerne om utlandets barium-industri med vore resultater, saa kommer man til følgende konklusion:

Med hensyn til apparatkonstruktionen synes vore forslag at være i nær overensstemmelse med de konstruktioner som anvendes av United Lead Co. Den arbeidsmaate, som anvendes av dette selskap er imidlertid væsentlig forskjellig fra vort forslag, idet der som elektrolyt anvendes en smelte, som alene bestaar av jordalkaliklorider, eller kun med smaa mængder alkaliklorid. Derved maa elektrolysen utføres ved høiere temperatur, hvorved strømutflyttet blir væsentlig ugunstigere.

Tilsvarende til denne forskjjel i arbeidsmetode, paastaaes det av United Lead Co. fremstillede produkt at være enten helt frit for natrium eller at indeholde kun ganske smaa mængder av dette metal.

Derimot opgis det av Metallbank und Metallurgische Gesellschaft patenterte produkt at indeholde en ikke helt liten mængde natrium (sml. s. 32). Fremstillingsmaaten for det sidstnævnte selskaps barium-legeringer er hittil ikke beskrevet, saavidt mig bekjendt. Efter sammensætningen at dømme er det ikke usandsynlig, at produktet er fremstillet ved elektrolyse av en bariumklorid-alkaliklorid-smelte.

¹ Chem. Centrbl. 1921 IV, 650.

Zusammenfassung.

V. M. Goldschmidt, Über die Darstellung von Bariumlegierungen.

Die Abhandlung enthält die Resultate einer Untersuchung über die Darstellung von Baryumlegierungen, speciel Baryumblei. Die Untersuchung wurde (auf Anregung vom Minenwesen der Marine) durch das Rohstoffkomité des Staates unter dem Vorsitz des Verfassers ausgeführt. Die experimentellen Arbeiten wurden vom Verfasser in Gemeinschaft mit Ingenieurchemiker L. THOMASSEN durchgeführt.

In einer Einleitung (S. 5) werden zunächst, nach einer Übersicht der Litteratur, die allgemeinen Grundzüge der angestellten Versuche beschrieben; man gelangte zu einer Arbeitsweise, deren Hauptzüge einerseits die Anwendung einer leichtschmelzenden Baryum-Natrium-Kalium-Chlorid-Schmelze als Elektrolyten, anderseits die Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Blei sind.

Mit einer Schmelze aus 8 Gewichtsteilen Baryumchlorid, 5 Kaliumchlorid, 3 Natriumchlorid als Elektrolyten konnten Baryum-Blei-Legierungen hergestellt werden, die neben Baryum nur wenig Natrium enthielten (auf 16,4—18,5 % Ba nur ca. 1 % Na). Bei der praktischen Darstellung solcher Legierungen sollte man jedoch nicht auf so hohe Baryumgehalte arbeiten, da die Elektrodenspannung naturgemäss mit steigendem Baryumgehalte der Bleikathode zunimmt, und zudem Baryum-reiche Bleilegierungen (mit über ca. 8 % Ba) an der Luft nicht haltbar sind, und auch beim Umschmelzen leicht mit oxydischem Material der Tiegelwandungen reagieren.

Als Anode wird zweckmässig ein Stab aus Lichtbogenkohle oder Graphit angewandt, das Chlor wird am besten abgesaugt.

Der Abstand zwischen Anode und Bleibad soll kürzer sein, als der halbe Abstand zwischen Anode und der seitlichen Wand des eisernen Elektrolysiergefässes, um Natriumabscheidung an den Seitenwänden zu hindern oder einzuschränken.

Zur Darstellung etwa acht-bis zehnpotentigen Baryumbleis bei 600—650° C. aus der oben genannten Schmelze, bei 1—1,5 cm. Elektrodenabstand ist eine Spannung von ca. 4—ca. 6 Volt erforderlich. Die Stromdichte an der Anode soll 2,5—3 Amp. per cm.² nicht überschreiten, die Stromdichte an der Bleikathode dürfte ca. 0,5—1 Amp. per cm.² nicht überschritten haben.

Ein Beispiel erläutert die Arbeitsweise (S. 11).

Ausser den Versuchen über Herstellung von Baryum-Blei wurden auch Versuche über andere Schwermetall-Legierungen des Baryums angestellt. Es gelang die Darstellung von Baryum-Zinn und Baryum-Zink, allerdings nur mit verhältnissmässig geringem Baryum-Gehalt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Darstellung von Legierungen der Erdalkalimetalle durch Elektrolyse niedrigschmelzender Salzgemische mit flüssigen Katoden auch ausserhalb des Gebietes der Baryum-Legierungen in Zukunft steigende Bedeutung gewinnen wird.

Die beiden nächsten Abschnitte (S. 12 und S. 16) enthalten Vorschriften für technische Apparatur und Betrieb, die auf Grundlage unserer Laboratoriumsversuche ausgearbeitet sind. Hierauf folgt eine Zusammenstellung zahlenmässiger Daten (S. 22), sowie Bemerkungen von L. THOMASSEN (S. 23) über die Analyse von Baryum-Blei-Legierungen. Ein weiterer Abschnitt (S. 23) bespricht die Baryum-Rohstoffe und deren Verarbeitung, hierunter auch die, nicht bedeutenden, norwegischen Vorkommen von Schwerspat.

Ein Schlusskapitel (S. 29) behandelt die verschiedenen Anwendungen und die technische Darstellung der Baryum-Blei-Legierungen auf Grundlage der vorliegenden Litteratur.