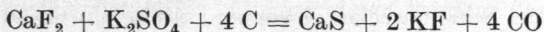


### B. Kryolith.

Wie bereits bei Besprechung der aluminiumhaltigen Mineralien erwähnt wurde, dient der natürliche Kryolith von der Zusammensetzung  $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$  bei der Aluminiumelektrolyse als Lösungsmittel für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der in Grönland vorkommende Kryolith besitzt, nachdem er einem magnetischen Aufbereitungsprozeß unterworfen wurde, genügende Reinheit, um ohne weiteres verwendet zu werden.

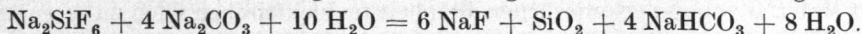
Bei der Erzeugung von künstlichem Kryolith gewinnt man zunächst Flußsäure in der bekannten Weise durch Zersetzen von Flußspat ( $\text{CaF}_2$ ) mit Schwefelsäure. Die Flußsäure wird dann mit Soda und Tonerdehydrat in den entsprechenden Mengenverhältnissen abgesättigt, wobei das unlösliche Doppelsalz  $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$  ausfällt. Die Methoden, deren man sich dabei im großen bedient, sind mannigfaltig. Man kann sowohl durch Absättigen der Flußsäure mit Soda zunächst ein saures Natriumfluorid herstellen, dem man dann die entsprechende Menge Tonerdehydrat zusetzt, als auch mit Tonerdehydrat absättigen und den Kryolith durch Zusatz der entsprechenden Menge Chlornatrium fällen, oder auch ein in dem richtigen Mengenverhältnis hergestelltes Gemisch von Tonerdehydrat und Kochsalz mit Flußsäure behandeln. Es sind außer diesen Verfahren noch eine Reihe anderer Methoden in Vorschlag gebracht worden, so daß es den Anschein hat, daß jedes Werk, das sich mit der Herstellung von künstlichem Kryolith befaßt, sich in seiner Arbeitsmethode von den anderen unterscheidet.

Um die lästige Hantierung mit Flußsäure zu vermeiden, kann man den Flußspat auch durch Erhitzen mit Kaliumsulfat und Kohle nach der Formel

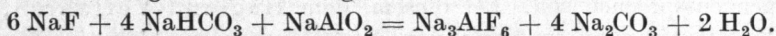


aufschließen. Durch Umsetzung mit Natriumsulfat kann man aus dem Fluorkalium dann Fluornatrium erhalten, und dieses ergibt dann, durch teilweises Umsetzen mit Aluminiumsulfat den gewünschten Kryolith.

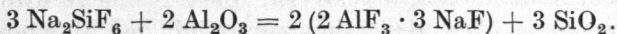
Ein anderes Verfahren benutzt zur Aufschließung kieselsäurehaltigen Flußspates Natriumbisulfat und Kohle. Hierbei entweicht Siliciumfluorid, das mit Natriumsulfat in Natriumsiliciumfluorid übergeführt wird. Dieses schließlich wird nach der folgenden Gleichung in Natriumfluorid übergeführt:



Vor der Umsetzung zu Kryolith wird dann die Kieselsäure entfernt, was quantitativ möglich sein soll. Dann gibt man Aluminatlösung zu und erhält Kryolith nach folgender Gleichung:



Auch nach folgender Gleichung ist eine Zersetzung des  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  in Anwendung gekommen:



Hierbei erhält man allerdings eine Verbindung, die reicher an Aluminiumfluorid ist als der natürliche Kryolith. Da man aber bei der Elektrolyse, wie später ausgeführt werden wird, oft noch Aluminiumfluorid zusetzt, besteht auch die Möglichkeit einer Verwendung dieses aluminiumfluoridreicheren Produktes.

### C. Aluminiumfluorid und andere Zuschläge.

In dem Betrieb der Aluminiumelektrolyse wird auch noch ein Zusatz von Aluminiumfluorid benötigt. Dieses Material wird entweder gewonnen, indem man wie bei der Kryolithherstellung Flußsäure aus Flußspat erzeugt und diese mit Aluminiumhydrat absättigt, oder man behandelt unreine Tonerde (geglühten Bauxit oder Ton) mit Flußsäure und fällt die Verunreinigungen mit Tonerde aus, bzw. man filtriert die Fluoridlösung von noch ungelöstem Ton und den Verunreinigungen ab.

Sollte die Zusammensetzung des Elektrolyten zu sauer, d. h. reicher an Aluminiumfluorid geworden sein, als der Zusammensetzung des Kryoliths entspricht, so ist es nicht erforderlich, das richtige Mengenverhältnis an Natriumfluorid dadurch herbeizuführen, daß man dieses teure Salz zufügt, sondern es genügt ein Zusatz von Soda. Der Verbrauch an diesem wohlbekannten Reagens ist gering und sei hier nur der Vollständigkeit halber unter den Rohstoffen für die Aluminiumgewinnung aufgeführt. Weitere Zusätze zum Elektrolyten sind vorgeschlagen und auch angewandt worden, wie bei Besprechung der Eigenschaften des Elektrolyten gezeigt werden soll. Da diese Zusätze für das Verfahren nicht erforderlich sind, braucht ihrer hier nicht weiter gedacht zu werden.

### D. Die Elektrodenkohle.

Als Anode wie auch als Kathode verwendet man bei der Aluminiumelektrolyse Kohlenelektroden. Der Kohlenstoff der Anoden beteiligt sich an den im Ofen vorgehenden Reaktionen, so daß der Verbrauch an Anodenkohlen recht hoch ist. Bisher kennt man noch kein Material, das als Anode bei der Aluminiumelektrolyse verwendbar und gleichzeitig widerstandsfähig gegen die chemischen Angriffe ist.

Die chemische Zusammensetzung der Anodenkohlen ist von großer Wichtigkeit, da die Asche der abbrennenden Anoden in das Bad gelangt und daher die Reinheit des abgeschiedenen Aluminiums beeinträchtigen kann. Daß der Aschegehalt der Elektrodenkohle deshalb große Beachtung verdient, erhellt aus der Tatsache, daß der Elektrodenverbrauch  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  vom Gewicht der gewonnenen Metallmenge beträgt.

Es sind also 2 Eigenschaften, welche die für die Aluminiumelektrolyse als Anoden zu verwendenden Kohlenelektroden besitzen sollen: möglichst niedriger Aschegehalt und möglichst hohe Festigkeit. Die hohe Festigkeit wird gefordert, um den Kohleverbrauch durch Abbrand bzw. Abrieseln so gering wie möglich zu machen. Diesen beiden Anforderungen gleichzeitig gerecht zu werden, bildet die Schwierigkeit der Fabrikation, und man hat früher manche Konzession an die Reinheit der Rohmaterialien gemacht. Neuerdings ist man von der Verwendung von Anthrazit und auch von Retortengraphit wohl ganz abgekommen und nimmt nur noch Petrolkoks oder auch Braunkohlenteerkoks. Dazu kommt dann Pech und Teer zur Verkittung der einzelnen Teilchen. Für die Herstellung der Kathoden kann man aschereicherer Material wählen, worauf bei der Beschreibung der Appa-

ratur zurückgekommen werden wird, ebenso wird dies in bezug auf die Gestaltung der Anodenkohlen dort geschehen.

Da einigen Aluminiumwerken Elektrodenfabriken angegliedert sind, soll hier kurz der Fabrikationsgang angegeben werden.

Die festen Bestandteile für die Elektrodenerzeugung müssen zunächst auf die geeignete Korngröße zerkleinert werden, also hier vorwiegend Petrolkoks und Elektrodenreste, die bei dem Elektrolysebetrieb in ziemlicher Menge anfallen und in die Elektrodenerzeugung zurückgehen. Eine zu weitgehende Zerkleinerung ist hier zu vermeiden, die Wahl der Korngrößen sowie des Verhältnisses der Mengen der verschiedenen Kornklassen zueinander ist von den jeweilig zu verarbeitenden Rohmaterialien abhängig. Das zerkleinerte Mate-

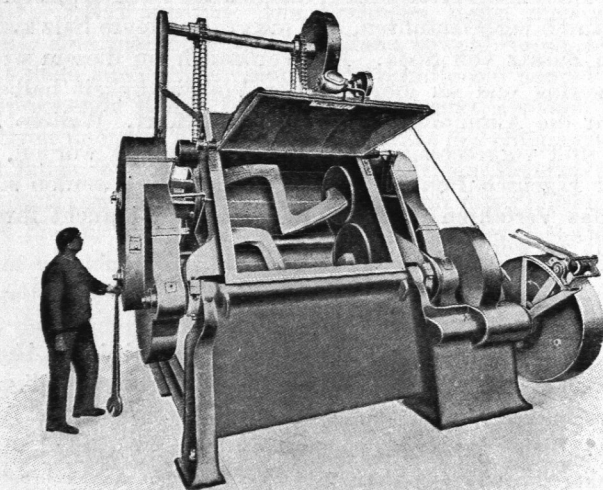


Fig. 176. Mischmaschine von Werner & Pfleiderer, Cannstatt.  
(Aus Hugo Krause, Das Aluminium Bd. II.)

rial wird über Magnetscheider gegeben, um von den Zerkleinerungsmaschinen stammendes und sonstiges Eisen zu entfernen.

Die zerkleinerten Materialien müssen sowohl untereinander als auch mit dem Bindemittel gut durchmischt werden. Die Zusammenstellung des Mischungsverhältnisses der verschiedenen festen Rohmaterialien, von deren Kornklassen, des entwässerten Teers, dessen Viscosität usw., werden in den Betrieben als Erfahrungsgeheimnisse betrachtet.

Da die Mischungen, z. B. wenn sie Teerpech enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur sehr steif sind, wird das Mischen in heizbaren Maschinen vorgenommen. Die Mischmaschinen (Fig. 176) sind ähnlicher Konstruktion wie sie in der Bäckerei im Gebrauch und durch die Konstruktionen von Werner & Pfleiderer allgemein bekannt sind.

Von der Mischmaschine wird die Masse auf einen Kollergang gebracht, auf dem sie, durch die Abkühlung erhärtend, zu flachen Fladen geformt wird. Diese werden dann zu Ballen gestampft\* und in dieser Form der hydrau-