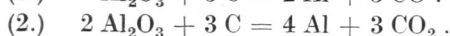
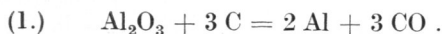


Der Verbrauch an Kryolith ist bei der normalen Badtemperatur von 950°C gering; er ist bedingt durch Verdampfungsverluste, und zwar ist die Flüchtigkeit des Aluminiumfluorides größer als die des Natriumfluorides. Angeblich ist die Flüchtigkeit des künstlichen Kryoliths größer als die des natürlichen. Eine Erklärung dieser Tatsache wird darin gesucht, daß das Kunstprodukt lediglich als Gemisch von Natriumfluorid und Aluminiumfluorid aufzufassen ist, während man dem natürlichen Kryolith vielleicht mehr den Charakter eines komplexen Fluorides zusprechen kann.

Das abgeschiedene Aluminium sammelt sich am Boden des Bades und übernimmt dann selbst die Funktion der Kathode. An der Berührungsfläche des flüssigen Metalles mit der Kohlenkathode kann Aluminiumkarbid entstehen. Versuche von Fedotieff und Iljinsky haben gezeigt, daß die Bildung dieses Karbids mit einer spezifischen Wirkung des elektrischen Stromes nichts zu tun hat, daß vielmehr bereits alle Bedingungen für Karbidbildung gegeben sind, wenn geschmolzenes Aluminium bei 1000 bis 1100°C mit Kohle in Berührung kommt. Schlechte Kohleböden oder solche, die schon lange in Betrieb sind, blättern zuweilen auf, so daß in die schmalen Zwischenräume Metall eindringen kann. An diesen Stellen ist vermutlich infolge von Lichtbogenbildung eine sehr hohe Temperatur die Veranlassung zur Karbidbildung. Man findet bisweilen solche Böden von zahlreichen dünnen Aluminiumkarbid-schichten durchsetzt.

Bei allen Metalldarstellungen durch Elektrolyse geschmolzener Salze oder feuerflüssiger Schmelzen entstehen Verluste des kathodisch abgeschiedenen Metalles durch Bildung von „Metallnebeln“ in der Schmelze. Lorenz kommt durch seine Versuche zur Untersuchung dieser Metallnebel zu der Anschauung, daß eine Suspension ähnlich wie in den Kolloidlösungen vorliegt. Obwohl die Menge des in dieser Form in der Schmelze verteilten Metalles sehr gering ist, so daß eigentlich eine nennenswerte Verminderung der Stromausbeute durch die Nebel nicht zu erwarten ist, ist doch die Möglichkeit gegeben, daß die Nebel durch Diffusion und durch die Bewegung des Bades an der Oberfläche verbrennen, oder in der Nähe der Anoden unter Depolarisation derselben wieder in Tonerde übergehen. Dieser Nebelbildung kann auch eine Verunreinigung des abgeschiedenen Aluminiums zugeschrieben werden, indem Metalloxyde und Kieselsäure, die aus den Elektrodenkohlen, der Tonerde oder dem Kryolith stammen, reduziert werden. Metalle, die elektropositiver sind als das Aluminium, können auch unmittelbar durch die elektrolytische Wirkung des Stromes in das abgeschiedene Aluminium gelangen. Hierfür kommt vor allem das Eisen in Betracht. Elektronegativere Metalle als das Aluminium, wie Calcium und Magnesium, werden sich im Laufe der Zeit in der Schmelze anreichern. Ein Teil des Siliciumgehaltes der Rohmaterialien wird auch in Form von Fluorsilicium verflüchtigt werden.

Der Kohlenstoff der Anode wird durch den bei der Zersetzung der Tonerde freiwerdenden Sauerstoff in Kohlenoxyd oder in Kohlensäure verwandelt nach folgenden Gleichungen:



Der theoretische Kohlenstoffverbrauch ergibt sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Atomgewicht des Aluminiums} &= 26,97, \\ \text{Atomgewicht des Kohlenstoffs} &= 12. \end{aligned}$$

Bei Annahme von Gleichung (1) ist dann:

$$\frac{2 \text{ Al}}{3 \text{ C}} = \frac{53,94}{36} = \frac{100}{x}$$

$$x = \text{rd. } 66,6 \text{ kg,}$$

d. h. auf 100 kg abgeschiedenes Aluminium kommen etwa 66,6 kg Kohlenstoff; bei Annahme von Gleichung (2) ist der Verbrauch an Kohlenstoff natürlich nur halb so groß. Die in der Praxis erzielten Verbrauchszahlen bei gutem Elektrodenmaterial zeigen, daß wohl beide Reaktionen nebeneinander stattfinden. Bei gutem Elektrodenmaterial und gutem Ofengang ist der Luftabbrand der Elektroden gering, da dann die Temperatur über dem Bad nicht sehr hoch ist.

h) Der Betrieb der Elektrolyse.

Um einen Ofen der Aluminiumelektrolyse in Betrieb zu nehmen, besetzt man ihn mit der entsprechenden Anzahl Anoden, so daß bei der zur Verfügung stehenden Stromstärke auf den Gesamtanodenquerschnitt 1 bis 2 Amp. je Quadratzentimeter kommen. Man setzt die Anoden auf die Kathode auf und schaltet den Strom ein. Nachdem man sich überzeugt hat, daß alle Stromübergänge in Ordnung sind, so daß sämtliche Anoden den Strom gleichmäßig übernehmen, gibt man aus den in Betrieb befindlichen Öfen so viel Metall in den neuen Ofen, daß die Kathode bedeckt ist. Hierauf gießt man ebenfalls aus den anderen Öfen des Betriebes soviel fertigen flüssigen Elektrolyt zu, daß dieser etwa 15 cm hoch im Ofen steht; gleichzeitig hebt man die Anoden einige Zentimeter an, so daß die Elektrolyse einsetzt.

Handelt es sich darum, eine größere Anzahl von Öfen, also etwa ein ganzes System, oder überhaupt eine Neuanlage in Betrieb zu nehmen, muß man natürlich anders verfahren, da weder geschmolzenes Metall noch geschmolzener Elektrolyt zur Verfügung steht. Man setzt in diesem Falle die Anoden nicht direkt auf die Kathode auf, sondern legt kleine Klötzchen aus Elektrodenkohle unter. Diese Klötzchen werden so bemessen, daß ihr Widerstand groß genug ist, um sie durch den Strom auf helle Glut zu erhitzen.

Eine der Zusammensetzung des Elektrolyten entsprechende Mischung von gemahlenem Kryolith und Tonerde wird in den Ofen gegeben und schmilzt durch die Hitze der Widerstandsklötzchen. Ist auf diese Weise eine genügende Menge Elektrolyt geschmolzen, werden die Kohleklötzchen entfernt und der Anodenabstand zur Elektrolyse eingestellt. Bei der Inbetriebsetzung einzelner Öfen könnte man natürlich in der gleichen Weise verfahren, doch erfordert dieses Verfahren mehrere Tage, bis der Ofen imstande ist, eine Produktion zu liefern; denn das Einschmelzen geht langsam vonstatten und erfordert gute Überwachung, ob die Stromverteilung auf den Anoden stets gleichmäßig ist. Zur Feststellung, daß die Anoden gleichmäßig belastet sind, kann man sich kleiner Stromzeiger bedienen, die entweder an den Anodenstangen be-

festigt sind, oder zur Prüfung zeitweise angehalten werden. Ein kleines Eisenstäbchen, drehbar aufgehängt, erfüllt diesen Zweck, indem seine Eigenschaft, sich mehr oder weniger schräg zur Stromrichtung zu stellen, Schlüsse auf die Strombelastung der betreffenden Schiene ermöglicht.

Ist die Elektrolyse in Gang gekommen, muß der Abstand der Anoden von dem als Kathode dienenden Aluminium so eingestellt werden, daß die Strombelastung aller Anoden gleichmäßig ist, und es muß Sorge getragen werden, daß der Elektrolyt die richtige Zusammensetzung hat. Hierzu ist es natürlich erforderlich, daß entsprechend der abgeschiedenen Metallmenge neue Tonerde nachgesetzt wird. Meistens bringt man für jeden Ofen die Menge von Tonerde zu, die innerhalb einer gewissen Zeit durch die Bedienung allmählich der Elektrolyse zuzuführen ist. Für das Tempo dieser Zugabe besteht keine einheitliche Arbeitsweise. Zur Aufgabe der Tonerde bedient man sich kleiner Schaufeln und zum Einrühren eiserner Stangen, bei deren Gebrauch man darauf achten muß, daß sie nicht zu heiß werden, weil sonst die Gefahr besteht, daß Eisen in Lösung geht und das abgeschiedene Aluminium verunreinigt.

Um einen regelrechten Verlauf der Elektrolyse zu erzielen, muß der Zusammensetzung des Elektrolyten große Aufmerksamkeit geschenkt werden: Der erfahrene Praktiker kann aus dem Aussehen Schlüsse auf die Zusammensetzung des Schmelzflusses ziehen, wodurch er in der Lage ist, rasch einzugreifen, während die analytische Untersuchung derartiger Schmelzproben ziemlich viel Zeit beansprucht. Der Elektrolyt, der vielfach nur aus Kryolith und Tonerde besteht, erleidet durch den Prozeß selbst Veränderungen, denn wenn auch der Theorie nach nur die im Kryolith gelöste Tonerde der Spaltung in Aluminium und Sauerstoff unterworfen werden soll, so treten doch auch Zersetzungen des Kryoliths auf, die man ausgleichen muß. Verarmt die Schmelze an Aluminiumfluorid, so fügt man solches zu. Dies wird auch nötig sein, wenn die zu verarbeitende Tonerde Soda enthält, was häufig der Fall ist. Sollte dagegen die Schmelze in ihrer Zusammensetzung einen zu geringen Gehalt an Natriumfluorid aufweisen, so genügt ein Zusatz von Soda, um diesem Übelstand abzuhelfen. Der Zusatz anderer Chemikalien, wie Flußspat u. dgl., wird von den einzelnen Werken ausgeführt, ohne daß eine einheitliche Beurteilung des Wertes dieser Zusätze bestünde.

Zur Herabsetzung der Schmelztemperatur bei Inbetriebnahme von Öfen ist der Zusatz von Chlornatrium empfohlen worden. Diese Herabsetzung der Temperatur ist nur vorübergehend, da das Salz bald wieder verflüchtigt wird, kann aber bei Inbetriebnahme neuer Bäder die Einschmelzdauer wirksam verkürzen. Auch um eingefrorene Bäder wieder in Gang zu setzen, kann ein derartiger Zusatz von Nutzen sein. Das Einfrieren der Öfen, hervorgerufen durch Unterbrechung der Stromzufuhr, ist für den Betrieb eine sehr unangenehme Erscheinung. Bei vollständigem Erstarren des Ofeninhaltes muß man diesen ausmeißeln; aber auch wenn die Stromzufuhr nicht so lange ausgeblieben ist, daß die Schmelze erstarrt ist, kann das Wiedereinschalten Schwierigkeiten bieten. Die Ausdehnungskoeffizienten des Aluminiums und des Elektrolyten sind derart verschieden, daß sich beim Abkühlen das Ver-

hältnis der spezifischen Gewichte umkehrt und das Metall versucht, nach oben zu kommen. Bei der inzwischen eingetretenen Zähflüssigkeit der Schmelze gelingt dies nur teilweise, und es kommt zu einer unregelmäßigen Verteilung des Metalles in der Schmelze. Es entstehen dabei Strombrücken, die sich bei der wiederhergestellten Stromzufuhr störend bemerkbar machen.

Wichtig für den Gang der Elektrolyse ist natürlich der Gehalt des Elektrolyten an Tonerde. Wird dem Bad zuviel Tonerde zugeführt, d. h. mehr als gelöst werden kann, so tritt zuweilen der Fall ein, daß Tonerde durch die Schmelze zu Boden sinkt und dort dem Stromdurchgang einen erhöhten Widerstand bietet. Hierdurch kann örtliche Temperatursteigerung stattfinden, und an solchen überhitzten Stellen kann bei der Berührung des abgeschiedenen Metalles mit der Kohlenmasse der Kathode die Bildung von Aluminiumkarbid auftreten, wodurch weitere Störungen hervorgerufen werden können. Verarmt dagegen der Elektrolyt an Tonerde, so tritt der sog. Anodeneffekt auf. Dieser zeigt sich durch plötzlich starkes Ansteigen der Spannung, so daß die früher erwähnten, mit dem Voltmeter in Verbindung stehenden Glühlampen hell aufleuchten. Außerdem treten an den Anoden kleine Lichtbogen auf. Die ganze Erscheinung läßt sich wohl so erklären, daß durch die Verarmung des Elektrolyten an Tonerde eine Veränderung seiner Oberflächenspannung eintritt. Hierdurch wird die Benetzungsfähigkeit zu den Elektrodenkohlen vermindert. Die Beseitigung des Anodeneffektes erfolgt sofort durch Einrühren frischer Tonerde. Bisweilen genügt sogar schon ein Umrühren des Bades, da auch eine örtliche Verarmung des Elektrolyten den Anodeneffekt herbeizuführen vermag.

Das Material für die Herstellung der Anoden ist Kohle und ist daher einem erheblichen Verbrauch ausgesetzt, da der an der Anode abgeschiedene Sauerstoff die Anode oxydiert. Die praktischen Zahlen lassen errechnen, daß sowohl Bildung von CO als auch die von CO₂ auftritt. Das genaue Verhältnis läßt sich nicht feststellen, da der Sauerstoff der umgebenden Luft sowohl das gebildete Kohlenoxyd als auch die heiße Elektrode zu verbrennen vermag. Der Abstand der Anoden voneinander ist von wesentlichem Einfluß auf die Größe des Luftabbrandes. Bei zu eng stehenden Elektroden wird über dem Badspiegel eine zu starke Erhitzung eintreten, die zu einem Abbrand der Kohle führt, wodurch die Form einer solchen Elektrode eine Einschnürung zeigen wird, die dazu führen kann, daß der untere Teil der Elektrode abfällt. Bei zu heißem Ofengang wird die gleiche Erscheinung auftreten, ebenso bei schlecht gebrannten oder unrichtig zusammengesetzten Elektrodenmassen.

Beispiele solch schlecht abgenutzter Kohlen zeigt Fig. 183.

Durch den starken Verschleiß der Anoden müßte sich der Abstand von der Kathode vergrößern, doch wird dies zum Teil ausgeglichen durch die wachsende Metallmenge, die durch die Elektrolyse abgeschieden wird. Immerhin ist es erforderlich, den Elektrodenabstand zeitweilig zu kontrollieren und zu korrigieren, auch ist darauf zu achten, daß der Abstand der verschiedenen Anoden der gleiche ist. Bis zu einem gewissen Grade tritt hierin auch eine