

# Verhalten einiger Fremdoxyde in der technischen Aluminium-Elektrolyse

Von JOACHIM W. FISCHER, Homberg, Niederrhein

Über das Verhalten von Fremdoxyden in der technischen Aluminium-Elektrolyse wurden systematische Untersuchungen durchgeführt<sup>1)</sup>, durch die zugleich ein Einblick in die physikalisch-chemischen Vorgänge des eigentlichen Elektrolyseprozesses gewonnen wurde.

Die großtechnische Anwendung neuartiger Tonerdegewinnungsverfahren bzw. neuer Ausgangsstoffe für die Tonerdeherstellung brachten für den Elektrolysebetrieb neue Probleme. Zu diesen gehörte u. a. die Frage nach dem Verhalten von Tonerdebeimengungen im Kryolith-Tonerde-Elektrolyseprozeß, z. B. von CaO, die nach den neuen Verfahren nicht so weitgehend entfernt werden können, wie dies bei den bisher fast ausschließlich angewandten Bayer- oder Kalk-Soda-Verfahren möglich ist. Ähnliche Fragen traten auch beim Einsatz neuer Anodenrohstoffe auf, z. B. für ZnO.

Bei der Untersuchung über das Verhalten einiger Fremdoxyde in der technischen Kryolith-Tonerde-Elektrolyse war es notwendig, die Versuche zunächst nur auf die technisch wichtigen Metalloxyde und vor allem auf die kathodisch wirksamen Vorgänge zu beschränken. Nicht behandelt werden die Oxyde von Silicium, Phosphor, Schwefel usw. oder die Vorgänge, die den Anodeneffekt beeinflussen.

Eine Untersuchung für sich bildet die Frage nach der Löslichkeit der Oxyde in einer Schmelze von Kryolith, Kryolith und Al-Fluorid, sowie in Betriebsschmelze; hierfür ist eine genauere Kenntnis des Verhaltens des Lösungsmittels sowie der entsprechenden Metallfluoride bei den in Frage kommenden Temperaturen notwendig. Zunächst kann man sich allerdings mit mehr orientierenden Bestimmungen begnügen, da genau wie bei Aluminiumoxyd auch bei den Fremdoxyden die maximale Löslichkeit im Schmelzbad des technischen Ofens nie auch nur annähernd erreicht wird.

## Theorie des Abscheidungs Vorganges

Die Oxyde werden in der Reihe der Stellung des Grundmetalls im Periodischen System besprochen:

Na Be Mg Ca (Al) Ti V Cr Mn Fe Cu Zn Ga.

Abgesehen von Na, das der Ordnungszahl nach vor Mg steht, wegen seiner Sonderstellung aber an die erste Stelle gesetzt wird, und wahrscheinlich auch von Ga entspricht diese Folge ungefähr der Reihe der rechnerisch ermittelten Zersetzungsspannungen der Oxyde bei 950° C, jedenfalls soweit die notwendigen Daten für Bildungswärmen, Normalentropien, Schmelzwärmen usw. bekannt und eine näherungsweise Berechnung nach Ulich<sup>2)</sup> z. Z. möglich ist, Tabelle 1.

Tabelle 1  
Zersetzungsspannungen in V einiger Oxyde bei 950° C

Na <sub>2</sub> O	BeO	CaO	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	PbO
0,98	2,54	2,50	2,22	1,80	1,37	1,07	0,85	1,13	0,81	0,48

Diese Berechnungsweise setzt für die Temperaturabhängigkeit der Entropie  $S$  nach Integration der Gibbs-Helmholtz-Gleichung voraus, daß  $\sum \nu c_p = 0$ , d. h.  $S = \text{const.}$  Hierbei bedeuten  $\nu$  die Anzahl Mole und  $c_p$  die spez. Wärme bei konstantem Druck. Außerdem wurde die Temperaturabhängigkeit ermittelt unter der Annahme einer an dem jeweiligen Oxyd gesättigten Lösung (Schmelze). Ist dies nicht der Fall, so kommt zu dem Ausdruck für die Reaktionsarbeit  $A$  noch das Glied für die Verdünnungsarbeit  $A_i$  hinzu:

$$A_i = RT \ln a_i''/a_i'$$

<sup>1)</sup> Ausführlichere Angaben finden sich bei: J. W. Fischer, Über das Verhalten einiger Fremdoxyde in der technischen Aluminium-Elektrolyse, Diss. T. H. Aachen 1946. — Diese Arbeit ist in der Hauptsache in den Jahren 1943—45 im Betrieb und Versuchslaboratorium der Aluminiumhütte des Lautawerks, Vereinigte Aluminium-Werke A.G. entstanden.

Mit besonderer Dankbarkeit gedenke ich der Anregungen durch Herrn Prof. Dr.-Ing. E. J. Kohlmeier und der Beiträge meines ehemaligen Mitarbeiters Herrn Dr.-Ing. G. Lange.

<sup>2)</sup> H. Ulich: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, S. 96 ff., 172 und 187. Dresden [1942]

oder für verdünnte Lösungen  $A_i = RT \ln c_i''/c_i'$ . Hierin bedeuten  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die abs. Temperatur, während das Zeichen ' der gesättigten, '' der verdünnten Lösung entspricht,  $a$  der Aktivität und  $c$  der Molarität des Oxydes  $i$ . Dabei ist Voraussetzung, daß der Aktivitätskoeffizient nicht allzu weit von 1 entfernt liegt. Wie bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handelt es sich um verdünnte Lösungen der Fremdoxyde im Kryolith-Tonerde-Schmelzfluß. Der Einfluß des Anteils der Verdünnungsarbeit auf die EMK bzw. die Zersetzungsspannung beträgt aber nur wenige Hundertstel Volt und kann für diese vergleichende Betrachtung vernachlässigt werden.

Obwohl die in Tabelle 1 angegebenen Werte für die Zersetzungsspannungen den tatsächlichen Verhältnissen recht gut entsprechen dürften, muß doch vor weitergehenden Folgerungen gewarnt werden, insbesondere deshalb, weil es sich um Fluoridschmelzen als Lösungsmittel handelt. Die Reduktionsvorgänge werden bei Fluoriden weitgehend bestimmt durch die Komplexbildung, insbesondere mit den Alkalifluoriden. Diese Bildung sehr stabiler Doppelsalze hat sogar zur Folge, daß Metalle mit geringer Fluor-Affinität, wie Al und Be, auf Fluoride reduzierend einwirken können. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch Metalle wie Chrom, Mangan, Zink usw. unter Fluorid-Bildung Doppelsalze bilden, d. h. daß das Gleichgewicht der Reaktion



nach rechts verschoben wird. (Die technischen Kryolithschmelzen weisen immer einen Überschuß an AlF<sub>3</sub> auf.) Die Aufstellung einer Abscheidungsfolge wird noch dadurch erschwert, daß nicht immer im voraus zu entscheiden ist, in welcher Wertigkeitsstufe im Elektrolyt ein zugesetztes Fremdoxyd vorliegt bzw. abgeschieden wird. Mit dem Auftreten verschiedener Wertigkeiten z. B. bei Vanadium und der Bildung wenig beständiger Oxydstufen ist auch die Möglichkeit von Valenzwechselreaktionen gegeben.

## Na<sub>2</sub>O

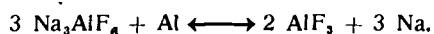
Von allen Fremdoxyden spielt Na<sub>2</sub>O als mengenmäßig wesentlichste Beimengung von Tonerde (von gebundenem Wasser kann hier abgesehen werden) die größte Rolle in der technischen Aluminium-Elektrolyse. Außerdem greift aber die Frage des Verhaltens von Na<sub>2</sub>O (bzw. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) weit in die theoretischen Vorstellungen über den eigentlichen Elektrolyseprozeß hinein, wie die zahlreichen Ansätze zu einer Deutung dieses Vorganges zeigen, bei denen dem Natrium als Ion oder in metallischer Form eine ausschlaggebende Rolle beigemessen wird. Auch jeden praktisch tätigen Aluminium-Hüttenmann hat von jeher die Natriumfrage beschäftigt, so z. B. bei Beurteilung der Betriebsschmelzen oder des Ofenganges, bei der Frage der Alterung der Ofenwannen und der Abscheidung von metallischem Natrium bzw. Na-Verbindungen an der Kathode, bei der Frage der optimalen kathodischen Stromdichte und der Deutung der Stromausbeuteverluste. Gerade die letzte und technisch wichtigste Frage ist aber in der Theorie der Al-Elektrolyse noch am meisten umstritten, weil die kathodischen Vorgänge am schwierigsten quantitativ zu verfolgen sind, und auch der Betriebsmann bisher nur spärliche, qualitative Einzelangaben machen konnte. Die Ansichten der verschiedenen Verfasser beruhen deshalb mehr oder weniger auf willkürlichen Annahmen, ohne daß genügend weitgehende Untersuchungen angestellt worden wären. Bei einem so komplizierten und labilen Vorgang wie der Al-Elektrolyse ist es nicht erstaunlich, daß immer eine der vielen Hypothesen geeignet ist, gewisse Einzelercheinungen befriedigend zu erklären.

Einen wertvollen, wenn auch rein theoretisch-kritischen Beitrag brachte vor einigen Jahren *R. Piontelli*<sup>3)</sup>. Nach seiner Ansicht sind in Kryolith-Tonerde-Schmelzen außer Na-, F- und  $\text{AlF}_6$ - noch  $\text{Al}$ -,  $\text{AlO}_2$ -,  $\text{AlO}_3$ - und  $\text{AlF}_3$ -Ionen zu berücksichtigen. Weiterhin wird aus einer thermodynamischen und kinetischen Untersuchung der Elektrodenprozesse mit inerten Elektroden gefolgert, daß die primäre Entladung der Na- und F-Ionen mit den entsprechenden Sekundärreaktionen unwahrscheinlich ist. Als Gleichung des Kathodenprozesses gibt *Piontelli* an:



Die Al-Abscheidung findet direkt von der  $\text{AlF}_3$ -Molekel oder anderen Al-enthaltenden Verbindungen aus statt und nicht über metallisches Natrium. Die direkte Abscheidung von Na entspricht normalerweise nur einem kleinen Bruchteil des Stromes. Die Na- und F-Ionen tragen vorwiegend zur Stromübertragung und zur Bildung der kathodischen Doppelschicht bei und beeinflussen die Elektrodenprozesse. Sie nehmen aber nur in geringem Maß an dem Entladungsprozeß teil. Starke Zunahme der Stromdichte und Temperatursteigerung begünstigen die Na-Abscheidung. Der Vergleich von Versuchswerten mit den theoretischen Werten deutet auf das Bestehen von „Überspannungserscheinungen“ hin.

Ausgehend von dem Verhalten von Al in einer Schmelze von Kryolith + Tonerde, Kryolith und NaF folgert *E. Grünert*<sup>4)</sup>, daß Al um so lebhafter mit diesen Schmelzen reagiert, je mehr Na-Ionen sie enthalten, z. B. nach der Formel



(Die technischen Betriebselektrolyten weisen allerdings immer einen Überschuß von einigen Prozent  $\text{AlF}_3$  auf im Gegensatz zu reinen Kryolithschmelzen. In einer  $\text{AlF}_3$ -haltigen Schmelze ist aber eine Reaktion mit Al nicht erkennbar und ein Gewichtsverlust für Al nicht festzustellen.) Auf Grund der Untersuchung von *J. Baimakow*, *K. Bataschew* und *L. Ewlanikow*<sup>5)</sup> und seiner Deutung der elektrochemisch wirksamen Vorgänge, die beim Abschalten eines Elektrolyseofens auftreten, schließt *Grünert*, daß Aluminiummetall-Nebel bei der technischen Al-Elektrolyse nicht auftreten können, daß unter den Bedingungen der Elektrolyse Na edler ist als Al und die kathodische Abscheidung von Na unterbleibt, weil seine Überspannung genügend groß ist.

Dem gegenwärtigen Stand an Erkenntnissen werden die Anschauungen von *Piontelli* zur Zeit am besten gerecht.

#### Betriebsversuche

Da sowohl auf Grund theoretischer Erwägungen wie auch betrieblicher Erfahrungen zwischen den Stromausbeuteverlusten und dem Verhalten des Na eine enge Beziehung zu bestehen schien, wurden zunächst Versuche angestellt, diese Zusammenhänge mehr quantitativ zu erfassen. Zu diesem Zweck wurde eine mehrere Zentimeter dicke Schicht Blei als eine Art Hilfskathode bei der Einschaltung eines 14-kA-Ofens in die Ofenwanne gebracht und dann dieser Ofen wie jeder entsprechende andere Betriebsofen geführt. Der weiteren Besprechung dieser Versuche sei noch folgendes vorausgeschickt:

In den binären Systemen zeigt Pb im flüssigen Zustand breite Mischungslücken, bzw. praktisch völlige Unlöslichkeit mit Al, Cu, Fe, Mn, Si und Zn, also in der Hauptsache mit Vertretern der Übergangsmetalle. Die Alkali- und Erdalkalimetalle dagegen bilden, soweit bekannt, durchweg intermediäre Phasen mit Blei. Im System Pb-Al beträgt nach Angaben fremder Autoren und nach eigenen Untersuchungen<sup>6)</sup> im normalen Temperaturbereich der Al-Elektrolyse (930–960°C) die Löslichkeit von Pb in Al rd. 2,5–3% und von Al in Pb rd. 0,8%. Die Literaturangaben für die Begrenzung der Mischungslücke auf der Bleiseite gehen noch weit auseinander, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß Pb sowohl als Zusatz wie als Grundmetall einer Pb-Al-Legierung die Neigung hat, kolloide Emulsionen zu bilden. Die von *Campbell* und *Ashley*<sup>7)</sup> angegebenen Werte auf der Bleiseite entsprechen den eigenen Beobachtungen am besten.

In der Elektrolysewanne ist die am Boden liegende Bleischicht von der darüber befindlichen Aluminiumschicht scharf getrennt.

Das Zustandsdiagramm Pb-Na wurde schon häufig untersucht. Für das Folgende interessiert nur die Feststellung, daß im flüssigen Zustand vollständige Mischbarkeit vorliegt und daß Pb-Proben mit einem Na-Gehalt von über 2% schnell korrodieren und mit zunehmendem Na-Gehalt spröder werden. Proben mit über 7% Na lassen sich ohne weiteres mit einem Hammer zu feinem Pulver zerschlagen. Um bei der Probenahme aus der Elektrolysewanne ein Abbrennen von Na und Pb zu verhindern, wurde besonders darauf geachtet, daß die Schöpfproben der Pb-Na-Legierung bis zum Erkalten mit Al bzw. Schmelze bedeckt blieben.

Nach älteren Angaben über das System Al-Na ist die gegenseitige Löslichkeit unmeßbar gering. *Jander* und *Herrmann*<sup>8)</sup> fanden bei Untersuchungen des Gleichgewichtes bei 1090°C



daß sich bei der Zusammensetzung von  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  in der Kurve der Konzentrationsabhängigkeit des Na in Al ein scharfer Sprung ergibt. Oberhalb dieser Zusammensetzung ergaben sich Na-Gehalte von rd. 0,004%, in Übereinstimmung mit Werten, wie sie nach der angewandten Bestimmungsmethode auch im technischen Rohaluminium vorliegen. Liegt der Al-Gehalt der Schmelze unter der des Kryoliths, so geht um eine Zehnerpotenz mehr Na in das Al, um bei 1% Al im Fluorid auf fast 0,1% zu steigen.

Über die Bestimmung der wahren Stromausbeute bei der technischen Al-Elektrolyse sei vorausgeschickt: Als Stromausbeute bezeichnet man das Verhältnis (meist in Prozent ausgedrückt) der tatsächlich abgeschiedenen Menge Al zu der theoretisch nach dem *Faradayschen* Gesetz zu erwartenden Menge. Zur Bestimmung der wahren Stromausbeute kommt es also darauf an, die in einem gewissen Zeitraum (z. B. 500 h) erzeugte Menge Rohaluminium möglichst genau zu erfassen. Dies war aber bisher für kürzere Versuchszeiten nicht möglich, da man im technischen Betrieb immer einen Bestand an Metall im Ofen beläßt, der je nach Ofentyp und Betriebsgang das Ein- bis Dreifache einer Metallentnahme beträgt und großen, schwer nachprüfbaren Schwankungen unterworfen ist. Man kann diese Fehlermöglichkeit dadurch verringern, daß man sehr lange Versuchszeiten, z. B. drei Monate, wählt. Will man aber auf diese Weise den Einfluß einer bestimmten Betriebsgröße auf die Stromausbeute verfolgen, so ist dies häufig kaum möglich, weil sich selten für einen so langen Zeitraum wirklich konstant bleibende Betriebsverhältnisse aufrecht erhalten lassen. Daher kommt es auch, daß trotz des vorliegenden großen Erfahrungsmaterials irgendwelche quantitativen Angaben über Beziehungen zur Stromausbeute im Al-Elektrolyseprozeß nicht bekannt geworden sind. Da es also darauf ankommt, zu Beginn und am Ende eines Versuches zur Stromausbeutebestimmung auch die in der Wanne verbleibenden Bestände genau zu erfassen, wurde folgende Methode angewandt: Dem am Boden der Ofenwanne befindlichen, schmelzflüssigen Bad von Rohaluminium wird soviel an Elektrolytkupfer oder einer 10%igen Manganvorlegierung zugegeben, daß der Gehalt im Kathodenmetall etwa 0,5% Cu bzw. Mn beträgt. Bei zweitägiger Metallentnahme aus dem Ofen ist nach etwa drei Wochen die Konzentration des Zusatzmetalles so gering, daß die nächste Metallinhaltsbestimmung nicht mehr gestört wird. Da die zugegebene Menge z. B. an Cu bekannt ist, kann auf Grund des Cu-Gehaltes im Rohaluminiumbad dessen Menge zum Zeitpunkt der Messung hinreichend genau errechnet werden. So können zu Beginn und Ende eines Versuches die Metallbestände ermittelt und aus deren Differenz und der entnommenen Menge Rohaluminium die wahre Stromausbeute berechnet werden.

Für eine quantitative Auswertung der *Betriebsversuche* war die Anwendung dieser „Zusatzmethode“ eine unerläßliche Voraussetzung, da sich bei diesen Versuchen das abgeschiedene Rohaluminium zwischen zwei schmelzflüssigen Schichten (Blei bzw. Kryolith-Tonerdeschmelze) befindet und eine zuverlässige Schätzung der Metallbestandsschwankungen unmöglich war. Der Zusatz von Cu eignet sich am besten, kam aber für die Versuche mit einer Bleischicht nicht in Frage, da Cu bei 950° in Pb etwas löslich ist. Aus diesem Grunde wurde Eisen gewählt, natürlich unter Berücksichtigung derjenigen Mengen an Fe, die durch die Tonerde u. dgl. in das Schmelzbad eingeführt werden.

Für diese Versuche mit einer Bleischicht wurde sowohl ein normaler, mit Stampfmasse (Koks-Anthrazit-Pech-Mischung) ausgekleideter Ofen wie auch ein „Metallanschlußofen“ für 14 kA verwendet (Bild 1<sup>9)</sup>). Bei diesem Ofen, durch den wohl erstmalig der Gedanke des metallischen Stromanschlusses an einem Al-Elektrolyseofen im Dauerbetrieb verwirklicht wurde, werden die eisernen Stromanschlußschienen senkrecht durch die Bodenisolierung (Magnesit und Kalorit) in die Bleischicht geführt. Die

<sup>3)</sup> *R. Piontelli*, *Chim. e Ind.* 22, 501 [1940].

<sup>4)</sup> *E. Grünert*, *Z. Elektrochem.* 48, 8 [1942].

<sup>5)</sup> *J. Baimakow*, *K. Bataschew* u. *L. Ewlanikow*, Bericht des Leningrader Industrie-Instituts, H. 1, Leningrad 1939.

<sup>6)</sup> gemeinsam mit *G. Lange*.

<sup>7)</sup> *Campbell* u. *Ashley*, *Canad. J. Res.*, Sect. B-28, 1940.

<sup>8)</sup> *W. Jander* u. *Herrmann*, *Z. anorg. allg. Chem.*, 239 [1938].

<sup>9)</sup> *Dtsch. Patent-Anm. V 38235* (Vereinigte Aluminium-Werke).

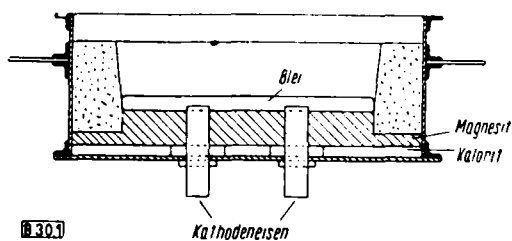


Bild 1  
Metallanschlußofen mit Bleihilfskathode

Stromschienen wurden, soweit diese in die Bleischicht reichten, nur geringfügig angegriffen. Wegen der geringen Viskosität von Pb bei 950° werden bald nach der Inbetriebnahme alle Zwischenräume und Poren im Mauerwerk mit Blei weitgehend ausgefüllt bis zu der Zone im Ofenboden, deren Temperatur im Bereich des Schmelzpunktes von Pb liegt. Dies hat zur Folge, daß eine große Berührungsfläche zwischen den Stromschienen und der Bleischicht erzielt wird und dadurch ein niedriger Spannungsabfall im Ofenboden. Auf diese Weise ist es auch möglich geworden, kohlenstoffhaltiges Futter auszuschalten. Die bei Versuchsbeginn dem Ofen zugegebene Bleimenge betrug 1500 kg.

Die mit Blei als Kathodenmetall versehenen Elektrolysewannen wurden wie normale Betriebsöfen geführt. So wie diese, aber wesentlich ausgeprägter zeigten die Bleikathodenöfen am Anfang eine Betriebsschmelze mit deutlich „sauerem“ Charakter, und der Verbrauch an Soda war in den ersten Betriebstagen sehr hoch. Nach etwa 14 Tagen entsprach der Ofengang normalen Verhältnissen, und die durchschnittliche Temperatur der Schmelze betrug 930–958° C. Etwa vom 4. Betriebsmonat ab traten an der Oberfläche der Schmelze in zunehmendem Maße Ausblühungen von  $\text{PbO}_2$ -haltigem  $\text{Na}_2\text{O}$  auf. Stärker wurden diese Na-Ausscheidungen nach dem 7. Monat; gleichzeitig traten auch Unregelmäßigkeiten im Ofengang auf. Einem dieser Versuchsöfen wurde nun nach dem 8. Monat 500 kg Blei zugegeben als Ersatz für den Bleiinhalt der laufend entnommenen Mengen an Rohaluminium und der unvermeidlichen sonstigen Verluste. Von diesem Zeitpunkt ab wurde gleichzeitig der Na-Gehalt des Kathodenbleies und die zeitlich zugehörige Stromausbeute bestimmt, Bild 2. Dabei zeigte

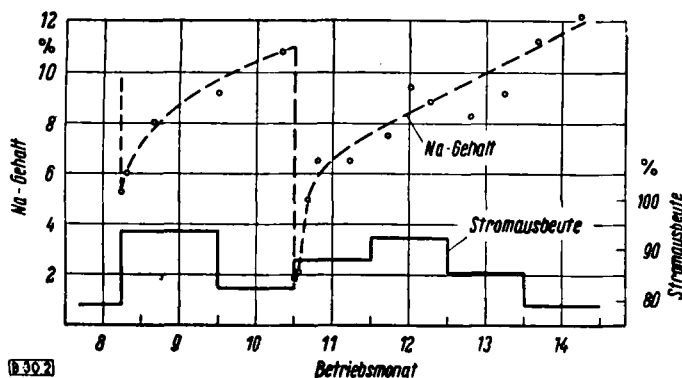


Bild 2  
Abhängigkeit der Stromausbeute vom Na-Gehalt der Bleikathode

sich, daß nach dem Bleizusatz die Stromausbeute wieder stieg, wenn auch nicht die hohen Werte der ersten Wochen erreicht wurden. Nach dieser Bleizugabe ist in den folgenden Betriebsmonaten der Na-Gehalt des Kathodenbleies wieder gestiegen und die zugehörige Stromausbeute gesunken. Am Ende des 10. Betriebsmonats betrug der Na-Gehalt im Kathodenblei 10,9%. Um diesen Versuch zu wiederholen, wurden diesem Ofen 1000 kg Blei zugegeben. Darnach zeigte sich sofort wieder ein Anstieg der Stromausbeute und anschließend ein stetiger Rückgang mit zunehmendem Na-Gehalt des Kathodenbleies bis zum 14. Monat, wonach dieser Versuch abgebrochen werden mußte.

#### Ergebnisse

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß laufend gewisse Mengen Natrium abgeschieden werden, das zunächst zum großen Teil

durch das an Na gesättigte Al diffundiert und sich mit dem Blei legiert. Das an der Kathode befindliche Blei wirkt also in diesem Fall wie eine Art Sammler, was bei einem normalen Betriebsöfen zu einem gewissen Grade auch für die aus Kunstkohle bestehende Wanne zutrifft. Daß es ohne eine weitergehende Störung des eigentlichen Elektrolyseprozesses zu so hohen Na-Konzentrationen im Blei kommen kann, liegt offenbar daran, daß dem abgeschiedenen Rohaluminium wegen seinem im Vergleich zu Pb sehr geringen Lösungs-, aber hohen Diffusionsvermögen für Na eine gewisse Ventilwirkung zukommt, und dies solange, bis der Na-Partialdruck der Pb-Na-Legierung den des kathodisch abgeschiedenen Na erreicht hat. Aus diesem Grunde ist die vorgeschlagene Anwendung einer Bleischicht als Hilfskathode in besonderem Maße geeignet, die Rolle, die das Na an der Kathode spielt, weitergehend quantitativ zu verfolgen.

Einfluß des Na-Gehaltes auf Stromausbeute: Bei den Betriebsversuchen wurde die technisch wichtigste Beziehung, nämlich der Einfluß des Na-Gehaltes auf die Stromausbeute untersucht. Es hat sich gezeigt, daß mit steigendem Na-Gehalt im Kathodenblei die Stromausbeute sinkt und daß umgekehrt durch Senken der Na-Konzentration (durch Zugabe von Blei) die Stromausbeute steigt. Diese Beobachtung deckt sich mit der Betriebs Erfahrung, daß mit steigender Na-Ionenkonzentration im Elektrolyten die Stromausbeute fällt; um jene zurückzudrängen, wird im allgemeinen  $\text{AlF}_3$  dem Betriebselektrolyten zugesetzt. Mit Recht weist aber auch A. Lowy<sup>10)</sup> darauf hin, daß es nicht möglich ist, durch Zugabe von  $\text{AlF}_3$  die Bildung von Na an sich zurückzudrängen. Bei der üblichen Arbeitsweise enthalten heute die länger im Betrieb befindlichen Öfen einen so großen Vorrat an Natrium oder Na-Verbindungen, daß es nicht möglich ist, durch gelegentliche Zugaben an  $\text{AlF}_3$  den Na-Überschuß auszugleichen. Es muß vielmehr durch konstruktive und betriebliche Maßnahmen erreicht werden, daß lautend die abgeschiedenen Mengen Na gebunden oder weggeführt werden, d. h. daß der Na-Partialdruck niedrig gehalten wird, wie dies z. B. in den ersten Betriebsmonaten auch bei normalen Elektrolyseöfen der Fall ist. In Bild 3 ist schematisch der Verlauf der Stromausbeute bei einem 30-kA-Normalofen in Abhängigkeit vom Betriebsalter aufgetragen. Die Stromausbeute liegt also in den ersten Betriebsmonaten am höchsten und sinkt dann stetig. Dieser Rückgang der Stromausbeute wird mit fort-

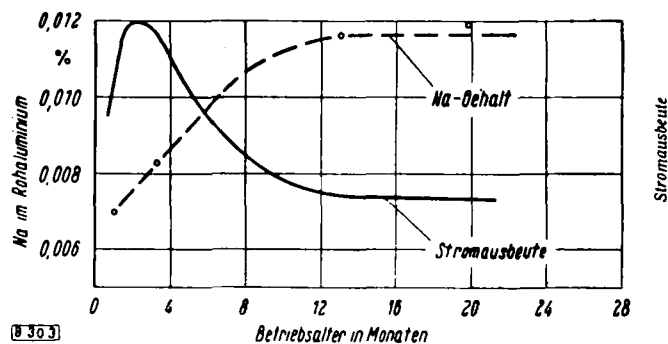


Bild 3  
Abhängigkeit des Na-Gehaltes im Rohaluminium und der Stromausbeute (schematisch) vom Betriebsalter der Elektrolyseöfen

schreitendem Ofenalter geringer. Dieses Verhalten bei normalen Betriebsöfen ist ebenso zu deuten wie bei den Bleikathodenöfen. Das neuzugestellte Ofenfutter entzieht laufend über das abgeschiedene Rohaluminium dem kathodischen Prozeß metallisches Na, und dies solange, bis sich ein gewisser Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Der große Bestand an Na-Verbindungen im Elektrolyseofen einerseits und der Umstand, daß gerade im Temperaturbereich der Al-Elektrolyse Na in den dampfförmigen Zustand übergeht, etwa gebildetes Na-Carbid sich wieder zersetzt (Dissoziationstemperatur bei rd. 800°) usw., tragen wesentlich dazu bei, daß betriebliche Untersuchungen an Normalöfen nur schwer exakt durchzuführen sind, und daß die technische Al-Elektrolyse einen so labilen Charakter zeigt.

Bereits Fedotiew erklärt den saueren, d. h.  $\text{AlF}_3$ -reichen Ofengang neu eingeschalteter Öfen dadurch, daß nach seiner Deutung

<sup>10)</sup> A. Lowy, Chim. et Ind. 40 [1938].

kathodisch gebildetes Na-Aluminat in den Boden der Ofenwanne eindringt und damit dem eigentlichen Elektrolyseprozeß entzogen wird. Die gelegentlich beobachtbare Abscheidung von metallischem Na ließe sich nach einem Verfahren<sup>11)</sup> zur Na-Herstellung aus Na-Aluminat mit Kohlenstoff bei 800° erklären. Erst durch die vorstehend beschriebenen Versuche wurde aber experimentell bewiesen, daß metallisches Na unmittelbar an der Kathode rein elektrochemisch abgeschieden wird. Gleichzeitig haben damit die diesbezüglichen Theorien (vor allem die von *Piontelli*<sup>9)</sup>) eine wesentliche Stütze erfahren.

Für eine überschlägige Berechnung der laufend einem Elektrolyseofen zugeführten Mengen an Na in gebundener Form werden folgende Verbrauchszahlen zugrunde gelegt, bezogen auf 100 kg Rohaluminium:

Tonerde	(0,40% Na <sub>2</sub> O):	192,0 kg mit 0,77 kg Na <sub>2</sub> O
Kryolith	(32,8% Na):	5,0 kg mit 2,21 kg Na <sub>2</sub> O
Soda	(58% Na <sub>2</sub> O):	0,2 kg mit 0,22 kg Na <sub>2</sub> O
Elektroden	(0,045% Na <sub>2</sub> O):	47,0 kg mit 0,02 kg Na <sub>2</sub> O

Die größte Menge von nicht an Fluor gebundenem Na wird durch die Tonerde eingeführt, die bei einem Na<sub>2</sub>O-Gehalt, der zwischen 0,20% und 0,60% schwanken kann, in Übereinstimmung mit der Betriebserfahrung allein von allen Einsatzstoffen in der Lage ist, das Na-Gleichgewicht in einem Ofen wesentlich zu stören. Bei welchem Gehalt an Na<sub>2</sub>O in Tonerde mit einem schädigenden Einfluß zu rechnen ist, hängt nach dem vorhergehend Gesagten vom Gesamtgehalt der Elektrolysewanne an Na-Verbindungen ab, d. h. also in der Hauptsache vom Betriebsalter. Da außerdem noch keine einheitliche Auffassung über das anzuwendende Analyseverfahren besteht und die physikalische Beschaffenheit der Tonerde auch z. T. vom Na<sub>2</sub>O-Gehalt abhängig ist und diese Beschaffenheit bei der Verarbeitbarkeit der Tonerde eine große Rolle spielt, läßt sich denken, daß ein übereinstimmendes Urteil nicht zu erwarten ist. Immerhin kann ein Na<sub>2</sub>O-Gehalt von 0,35 bis 0,40% (nach Bleimetaborat-Methode) z. Z. als „normal“ angesehen werden.

Umsetzungen in der Ofenwanne: Über die Zusammensetzung und die Menge der im Laufe der Zeit sich in der Ofenwanne (Ofenboden) anreichernden Verbindungen bzw. sich abspielenden Umsetzungen finden sich in der Literatur keine Angaben. Nach zahlreichen eigenen Feststellungen bei 1½ bis 4 Jahre alten Ofenwannen liegt der Kohlenstoffgehalt des Ofenfutters bei durchschnittlich 32%, d. h. ein großer Teil der ursprünglich vorhandenen Menge an Kohlenstoff ist aus der Ofenauskleidung verschwunden. Es erfolgen demnach im Ofenboden sehr weitgehende chemische Umsetzungen, was zur Folge hat, daß bei älteren Öfen der verbliebene Inhalt an Kohlenstoff zum Teil nur noch ein Skelett für die eindiffundierenden Na- und Al-Verbindungen bildet. Diese sind es demnach auch, die bei älteren Öfen zum größten Teil die Stromleitung übernehmen. Eine derartig weitreichende Veränderung in der Kathode kann nur in Wechselwirkung mit dem eigentlichen Elektrolyseprozeß erfolgen, wie dies bereits umgekehrt bei dem Verhalten des Na vorstehend vermutet wurde. Bei älteren Öfen kann man im Durchschnitt mit einem Na-Gehalt von 20 bis 30% der Kohlemasse rechnen; dies entspricht z. B. bei einem offenen 30-kA-Ofen der normalen deutschen Bauart einer Menge von rd. 1800 kg Na. Bei Öfen, die erst wenige Monate in Betrieb waren, beträgt der Na-Gehalt der Bodenmasse in den mittleren Zonen etwa 10 bis 15%, liegt also bereits sehr hoch, in Übereinstimmung mit der Deutung des Verhaltens von Na, wonach besonders am Anfang Na durch den Ofenboden stark aufgenommen wird.

Noch schwieriger zu beantworten ist die Frage nach der chemischen Zusammensetzung der zahlreichen im Ofenboden auftretenden Na-Verbindungen und deren Verteilung über den Bodenquerschnitt. Sicher nachgewiesen wurde NaF als Komponente von Kryolith oder in Form gut ausgebildeter Einzelkristalle. Neben Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (in der Größenordnung von einigen Prozent) wurde vor allem NaCN (bis zu 10% und mehr) und metallisches Na nachgewiesen, letzteres vor allem in den kälteren Randzonen. Besonders wesentlich ist das Auftreten von Na-Cyanid, dessen

Bildung nach *Guernsey* und *Sherman*<sup>12)</sup> nur über Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub> erfolgen kann:



Die Bildung von Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub> findet bei 800 bis 900° statt (dieser Temperaturbereich herrscht in der oberen Schicht des Kohlenbodens), offenbar über die Dampfphase, wobei die Menge von gebildetem Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub> abhängt vom Na-Partialdruck und der Kohleart. Die Nitrirung des Carbid- ist unterhalb 800° gering, wird aber durch Fe stark katalytisch begünstigt. In der Gasphase scheint das Gleichgewicht (1) weit nach links verschoben und NaCN bei 1000° beträchtlich nach Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> dissoziiert zu sein.

Übertragen auf die Verhältnisse im Al-Elektrolyseofen bedeutet dies also, daß das kathodisch abgeschiedene Na in den Ofenboden eindringt (Porenvolumen 20 bis 30%) und je nach den örtlichen Temperaturverhältnissen entweder als solches verbleibt, nämlich in den 500 bis 600° heißen Randzonen (und mit eindiffundierender Luft reagiert) oder in den mittleren und oberen Zonen mit einem Teil des Kohlenstoffs unter Carbid- und Cyanidbildung sich umsetzt. Da die diesen Reaktionen zugrunde liegenden Gleichgewichte offenbar sehr temperaturabhängig sind, kann es umgekehrt auch zu einer Abscheidung von Kohlenstoff kommen infolge Carbid- bzw. Cyanidzerfalls, der dann die jedem Betriebsmann bekannte Graufärbung des Katholyten und, bei stärkerer Abscheidung das „Rußen“ der Öfen zur Folge hat. Bild 4 gibt einen Schnitt durch

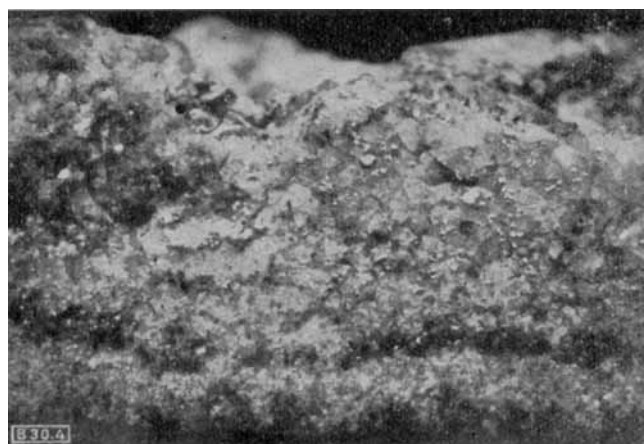


Bild 4  
Mikroaufnahme von im Elektrolyseofen erstarrter Katholytschmelze. Vergr. 8fach

die dem abgeschiedenen Al unmittelbar anschließende Schicht von erstarrtem Katholyt wieder. Die untere, dem Rohaluminium zugekehrte Seite ist mit einem Film von feinst ausgeschiedenem Kohlenstoff bedeckt. Auf dieser Aufnahme sieht man deutlich, wie von dieser Grenzschicht ausgehend Kohlenstoff in die Schmelze eingedrungen ist und sich stellenweise in Querstreifen eingelagert hat. Makroskopisch ist diese Schicht bei eingefrorenen Öfen fast immer in der Stärke von einigen Millimetern festzustellen.

Na-Gehalt des Rohaluminiums und Ofenalter: Eine praktische Bedeutung hat in diesem Zusammenhang auch die Frage nach dem Na-Gehalt des den Elektrolyseöfen entnommenen Rohaluminiums in Abhängigkeit vom Ofenalter, vgl. a. Bild 3. Allerdings bedarf diese Abhängigkeit, die nicht nur den Elektrolyseprozeß betrifft, noch einer weitergehenden Klärung, denn der größte Teil des ursprünglich im Rohaluminium gelöst enthaltenen Na geht in die Oxydkrätze oder verdampft.

Ausbildung der Schmelzdecken: Für die eigentliche Ofenbedienung wichtig ist außerdem die Art der Ausbildung der Schmelzdecken, die jeweils beim Auftreten des Anodeneffektes durchstoßen werden müssen. Nach betrieblicher Erfahrung hängt die Beschaffenheit dieser mit Tonerde bedeckten Schmelzdecken, d. h. deren Härte, Zähigkeit, Dicke usw. auch wesentlich von der jeweils verarbeiteten Tonerdesorte ab. Hierbei handelt es sich um Reaktionen in festem Zustand bei höheren Temperaturen, wobei dem Na<sub>2</sub>O als Hauptkomponente polyeutektischer Schmelzphasen besondere Bedeutung zukommt. Die nach dem Anoden-

<sup>11)</sup> A.P. 957756; Fr. P. 419290.

<sup>12)</sup> E. W. Guernsey u. M. S. Sherman, J. Amer. Chem. Soc. 44, Nr. 7 [1925].

effekt bzw. Abstoßen der Schmelzdecke neu aufgetragene Tonerde bildet zunächst eine lockere, lose Pulverschicht, die auf der flüssigen Schmelze bzw. auf der sich infolge Abkühlung bildenden dünnen Schmelzdecke ruht. In dem Zeitraum von 4 bis 8 Stunden bis zum nächsten Anodeneffekt diffundieren und sublimieren in diese Tonerdeschicht Bestandteile des Betriebselektrolyten, und gleichzeitig tritt von unten her in zunehmendem Maße Erwärmung auf. Diese Vorgänge haben zur Folge, daß die ursprünglich locker aufliegende, kalte Tonerdeschicht eine von oben nach unten in steigendem Maße zusammengesinterte, 600 bis 900° heiße Kruste von mehreren Zentimetern Dicke bildet. Dabei spielen sich nun Vorgänge ab, die eine Vorwegnahme bzw. Vorbereitung der Tonerde für den späteren eigentlichen Auflösevorgang im flüssigen Betriebselektrolyten bedeuten. Aus dem Forschungsgebiet der Reaktionen fester Stoffe ist bekannt, daß hierbei die physikalische Beschaffenheit der Tonerde wie auch Art und Menge der Beimengungen eine große Rolle spielen. Dieser vorbereitende Löseprozeß im festen Zustand ist nicht nur erwünscht, sondern sogar betriebsnotwendig und verdient größte Beachtung.

### BeO, MgO, CaO

Diese Leichtmetalloxyde zeichnen sich einerseits aus durch eine gute Löslichkeit in geschmolzenem Kryolith und außerdem dadurch, daß sie bei dem technischen Prozeß praktisch nicht abgeschieden werden, auch nicht, wenn das betreffende Erdalkalimetall gebunden in größerer Konzentration in der Schmelze vorliegt, Tabelle 2.

Tabelle 2

Gehalte in % an Be, Mg und Ca im Betriebselektrolyten und im Rohaluminium

Betriebselektrolyt .....	Be 0,01	Mg 0,3	Ca 1,5 bis 4
Rohaluminium .....	Spur	0,001 bis 0,003	0,002 bis 0,005 (bis 0,01)

#### BeO

BeO kommt in den Bauxiten in einer Menge bis zu 0,01% vor und geht zum großen Teil beim Aufschluß in die Aluminatlauge. Außerdem liegt Be auch in der Steinkohlenasche in angereicherter Menge vor und somit auch in den Anoden. Be ist aber im abgeschiedenen Rohaluminium kaum nachweisbar.

#### Mg

Entsprechend der größeren geochemischen Verbreitung von Mg im Vergleich zu Be findet sich dieses im Betriebselektrolyten nach mehrjähriger Betriebsdauer in der Größenordnung von einigen Zehnteln Prozent angereichert. Im Kathodenblei der Versuche über Na<sub>2</sub>O war Mg spektrographisch nachweisbar, aber nur in sehr geringer Menge vorhanden. Bei der Raffination nach dem sog. Dreischichten-Verfahren geht Mg aus dem Anodenmetall völlig in den Elektrolyt über; im abgeschiedenen Al sind nur Spuren von Mg nachweisbar.

#### CaO

Der CaO-Gehalt der Tonerde schwankt ungefähr zwischen 0,03 bis 0,5%. Früher war es üblich, bei Inbetriebnahme von Öfen und auch laufend kleine Mengen Flußspat dem Elektrolyt zuzusetzen als Ersatz für den teureren Kryolith und in der Absicht, den Schmelzpunkt zu senken. — CaO ist nach Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das in geschmolzenem Kryolith am leichtesten lösliche Leichtmetalloxyd. In Gegenwart von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird die Löslichkeit nur wenig beeinflusst. Bei CaF<sub>2</sub>-Gehalten im Betriebselektrolyt (der Ca-Gehalt wird gewöhnlich als CaF<sub>2</sub> angegeben) von 3 bis 7%, wie diese normalerweise festgestellt werden bei Ofenreihen, die schon mehrere Jahre in Betrieb waren, können Unregelmäßigkeiten im Ofengang nicht beobachtet werden. Der Ca-Gehalt im Rohaluminium liegt dann in der Größenordnung von 0,002 bis 0,005%; praktisch tritt also keine Abscheidung von Ca auf. Im Kathodenblei allerdings war Ca sehr deutlich vertreten, und es konnten Gehalte bis zu 0,07% nachgewiesen werden. Es hat den Anschein, daß Ca ähnlich wie Na sich im Ofenboden anreichert.

Im Anschluß an die Versuche mit den Bleikathodenöfen wurde noch der Einfluß des Ca-Gehaltes im Elektrolyt auf die kathodische Na-Abscheidung untersucht, da auf Grund be-

trieblicher Beobachtungen die Vermutung bestand, daß durch höhere Ca-Gehalte der Ofengang nach der „sauerer“ Seite verschoben wird. Der CaF<sub>2</sub>-Gehalt im Elektrolyt des Versuchsofens betrug zu Versuchsbeginn 4,4%. Infolge täglicher CaF<sub>2</sub>-Zugaben stieg dieser nach Tabelle 3; gleichzeitig wurde der Na-Gehalt im Kathodenblei bestimmt.

Tabelle 3

CaF<sub>2</sub>-Gehalt und Na-Gehalt in Abhängigkeit von der Betriebsdauer

Betriebsdauer	CaF <sub>2</sub> -Gehalt des Elektrolyts %	Na-Gehalt im Kathodenblei %
zu Versuchsbeginn .....	4,4	12,2
nach 8 Tagen .....	6,3	10,25
nach weiteren 6 Tagen .....	7,3	10,65
nach weiteren 4 Tagen (Ende der CaF <sub>2</sub> -Zugabe) .....	7,9	9,3
nach weiteren 10 Tagen .....	7,9	8,7
nach weiteren 15 Tagen .....	8,0	8,8

Dieser Versuch bestätigt die Annahme, daß durch die Gegenwart von Ca die kathodische Abscheidung von Na zurückgedrängt wird. Auch in theoretischer Hinsicht ist diese Beobachtung bemerkenswert, da durch sie wieder die Frage nach der Stellung von Ca in der Spannungsreihe bei höheren Temperaturen angeschnitten wird.

Über das Verhalten von Ca in der technischen Elektrolyse ist noch folgendes zu berichten: Bis zu einem CaF<sub>2</sub>-Gehalt im Betriebselektrolyten von 10 bis 12% ist ein wesentlicher Einfluß auf den Ofengang nicht festzustellen, bei 15% CaF<sub>2</sub> tritt ein deutlicher Rückgang der Stromausbeute ein, und bei 20% CaF<sub>2</sub> werden diese Verluste untragbar. In der Schmelze werden bei diesen hohen CaF<sub>2</sub>-Gehalten kleine Kugeln von flüssigem Al beobachtet, die einen Durchmesser von einigen Millimetern annehmen können. Diese Erscheinung in Verbindung mit dem starken Rückgang der Stromausbeute läßt darauf schließen, daß durch den hohen Gehalt an CaF<sub>2</sub> die Dichte der Schmelze sich der des abgeschiedenen Rohaluminiums soweit nähert, daß unter Umständen Al-Teilchen sich von der Kathode ablösen und im Elektrolyt schwebend bleiben; infolge Rückoxydation tritt ein Rückgang der Stromausbeute ein. Diese Annahme wird durch die Angaben über das spez. Gewicht in Tabelle 4 bestätigt.

Tabelle 4

Spez. Gewicht von Rohaluminium und Kryolith

	Temperatur	Spez. Gewicht
Rohaluminium .....	950° C	2,31
Kryolith .....	1020° C	2,09
Kryolith + 12,9% CaF <sub>2</sub> ..	965° C	2,22

#### TiO<sub>2</sub>

Der Gehalt an Ti in normalem Rohaluminium schwankt etwa in den Grenzen von 0,010 bis 0,025% und gelangt z. T. aus der calc. Tonerde, deren TiO<sub>2</sub>-Gehalt sich zwischen 0,005 und 0,025% bewegt, und aus den Rohstoffen der Anoden in die Kryolith-Tonerdeschmelze, bzw. in das Rohaluminium. Während der TiO<sub>2</sub>-Gehalt der einzelnen Pechkokssorten um 0,002% liegt, betrug dieser in den während des Krieges für die Anodenherstellung zusätzlich eingesetzten aschearmen Steinkohlenkoksen etwa das Zehnfache.

Da mitunter auch ein höherer Gehalt an Ti im Al erwünscht ist, trat die Frage der direkten Herstellung von Ti-haltiger Vorlegierung auf. Darüber schreibt v. Zeerleder<sup>13)</sup>, daß bei kontinuierlicher Zugabe von TiO<sub>2</sub>-haltiger Tonerde der Gehalt an TiO<sub>2</sub> 2% nicht überschreiten darf, da sonst die Löslichkeitsgrenze des Elektrolyten für TiO<sub>2</sub> überschritten und dieser dickflüssig wird. Wird die TiO<sub>2</sub>-Zugabe unterbrochen, so enthält das Rohaluminium noch nach vielen Wochen erhöhte Mengen an Titan. Diese Erscheinung wie auch die Schwankungen der Titanwerte an sich konnten auf Schwereseigerung von Al<sub>3</sub>Ti-reichen Anteilen am Ofenboden zurückgeführt werden als Folge der periodischen Temperaturschwankungen, die im Elektrolysofen infolge des Anodeneffektes auftreten, Bild 5. Dem steilen Verlauf der Liquiduskurve auf der Al-Seite im Diagramm Al-Ti ist zu entnehmen, daß Temperaturschwankungen um etwa 30 bis 50°, wie diese bei normalem Ofengang auftreten, derartige Ausscheidungen infolge Schwere-

<sup>13)</sup> A. v. Zeerleder in: Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. 3, S. 315/17.

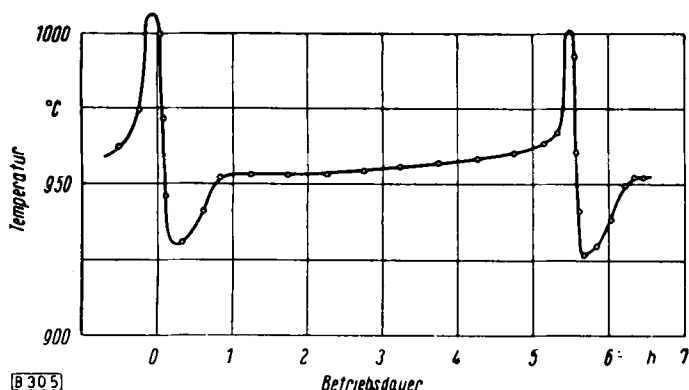


Bild 5

Temperaturverlauf in der Kryolith-Tonerde-Schmelze zwischen zwei Anodeneffekten

seigerung bewirken können. Tatsächlich konnten auch nach Stilllegung eines mit  $\text{TiO}_2$ -Zusatz geführten Ofens in Fugen u. dgl. des Ofenbodens metallische Einschlüsse mit z. B. 72,7%  $\text{Al}_3\text{Ti}$  festgestellt werden.

Außerdem wurde der Verlauf der Ti-Konzentration in dem Betriebselektrolyten nach Zugabe von  $\text{TiO}_2$  in einem Elektrolyseofen zwischen zwei Anodeneffekten in Abständen von einer Stunde verfolgt. Die Ergebnisse und Vergleiche mit Laboratoriumsversuchen legen den Gedanken nahe, daß Ti nicht elektrolytisch abgeschieden wird, sondern rein chemisch als Austauschreaktion mit Al.

### $\text{V}_2\text{O}_5$

Vanadium ist in technischer Tonerde immer in der Größenordnung von 0,001 bis 0,002% nachzuweisen. Bei dem Aufschluß von Bauxit mit Natronlauge nach dem Bayer-Verfahren wird vor allem das im ungarischen Bauxit immer vorhandene Vanadium (rd. 0,05 bis 0,10%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) zum Teil (rd. ein Drittel) als Trinatriummonovanadat gelöst, sehr wahrscheinlich als  $2\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot \text{NaF} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  und isomorph vergesellschaftet mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bzw.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ . Das Phosphat und Vanadat liegen meist ungefähr in gleicher Größenordnung im Tonerdehydrat vor, während der Anteil des Arsenats nur etwa ein Zehntel des Phosphats beträgt. Die Aluminatlauge des Bayer-Prozesses ist also stets phosphorvanadin-haltig. Durch das wiederholte Aufschließen mit dieser Lauge tritt eine Anreicherung an diesem sog. Vanadinsalz auf, so daß unter Umständen, besonders bei tieferen Temperaturen, beim Ausrühren dieses Vanadinsalz mit dem Tonerdehydrat ausfällt. Zur Abscheidung des Vanadiums wird normalerweise die eingedampfte Dünnlauge auf etwa 40° abgekühlt, wobei das Vanadinsalz auskristallisiert.

Bei stoßweise hohen V-Gehalten im Bauxit, bzw. unzureichender V-Abscheidung bei der Tonerdehydratherstellung kann der V-P-Gehalt im Calcinat auf ein Vielfaches des Normalwertes steigen. Dann treten im Elektrolysebetrieb bei Verarbeitung einer derartigen Tonerde weitgehende Störungen auf. Der schädliche Einfluß macht sich deutlich bemerkbar, sobald der V-P-Gehalt das Fünffache des angegebenen Normalwertes erreicht. Es ist dies ein besonders auffallendes Beispiel aus dem Gebiet der Schmelzflußelektrolyse für die starke Wirkung, die ein in der Größenordnung von kaum einem Hundertstel Prozent im Elektrolyt anwesendes Fremdoxyd ausüben kann.

Betriebs- und Laboratoriumsversuche haben nun gezeigt, daß die Reduktion sehr wahrscheinlich von  $\text{V}_2\text{O}_5$  aluminothermisch, und zwar stufenweise über  $\text{VO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_3$  verläuft. Dabei wird außerdem Na abgeschieden, woraus sich die Neigung zu „alkalischem“ Ofengang erklärt. Der Rückgang der Stromausbeute ist auf diese Weise allein aber nicht zu deuten, da dieser viel zu groß ist. Wegen der Labilität der höheren Oxydstufen des Vanadiums ist vielmehr mit einer wechselweisen Reduktion und Oxydation an der Kathode bzw. Anode zu rechnen, wodurch ein starkes Sinken der Stromausbeute verursacht werden kann, ohne daß nach außen diese Vorgänge sichtbar werden. Wie entsprechende Versuche gezeigt haben, ist auch  $\text{V}_2\text{O}_3$  in geschmolzenem Kryolith hinreichend gut löslich, um diese Wirkung auszuüben.

### $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Der Gehalt an Chrom im normalen Rohaluminium liegt um rd. 0,001%, meist darunter; entsprechend niedrig sind die Gehalte

in der calc. Tonerde und der Anodenasche. Der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt der verschiedenen Bauxitsorten (ungar., franz., dalmat., griech.) schwankt zwischen 0,06 und 0,14%.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  geht nur beim Aufschluß nach dem Kalk-Soda-Verfahren in Lösung und kann aus den Cr-haltigen Laugen z. B. mit Na-Sulfid als Chromschlamm abgeschieden werden.

Es war ohne weiteres möglich, im technischen Betrieb über  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Cr-haltiges Rohaluminium herzustellen. Im Gegensatz zu Ti und V waren dabei für Cr keine Verluste nachweisbar. Die Cr-Abscheidung in der Kryolith-Tonerde-Elektrolyse ist ein einfacher Vorgang ohne Nebenreaktionen, und da die Löslichkeit von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in geschmolzenem Kryolith hinreichend groß ist, Al und Cr in den in Frage kommenden Verbindungen ein analoges Verhalten zeigen, die Einsatzstoffe nur sehr wenig Cr enthalten und der quantitative Nachweis einfach ist, ist  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{CrF}_3$ ) in besonderem Maße für Gleichgewichts- und lösungskinetische Untersuchungen im technischen Elektrolysebetrieb geeignet.

### $\text{Mn}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>14)</sup>

Der Mangan-Gehalt von Rohaluminium beträgt im Durchschnitt 0,0015 bis 0,004%, liegt also sehr niedrig und stammt in der Hauptsache aus der Tonerde. Über den Mn-Gehalt von Bauxit liegen nur vereinzelte, sehr schwankende Werte vor; im Durchschnitt dürfte der Mn-Gehalt unter 0,1% betragen. Es ist ohne Schwierigkeiten möglich, direkt Al-Mn-Legierungen über reinen Braunstein bis zu Gehalten mit 4–5% Mn herzustellen. Bei der auch mengenmäßig großen Bedeutung Mn-haltiger Legierungen auf dem Leichtmetallgebiet verdiente dieses Verfahren größere Beachtung, als dies bisher der Fall gewesen ist, wohl vor allem wegen der Beschaffungsschwierigkeiten eines genügend reinen und phosphorarmen Braunsteins bei tragbarem Preis.

### $\text{CuO}$ und $\text{ZnO}$

Der Cu-Gehalt von normalem Rohaluminium ist gering und in der Hauptsache auf den CuO-Gehalt der Tonerde zurückzuführen; Tonerdesorten, die nach dem Bayer-Verfahren hergestellt wurden, zeigten im Durchschnitt einen etwas höheren CuO-Gehalt als solche, die nach dem pyrogenen Aufschlußverfahren gewonnen wurden.

Der Zn-Gehalt von Rohaluminium beträgt 0,02 bis 0,05%, im Durchschnitt 0,04%. In den letzten Jahren ist ein Anstieg um das 5- bis 6-fache eingetreten, vor allem als Folge der Verarbeitung Zn-haltiger Einsatzstoffe für die Anodenherstellung, und zwar von Steinkohlenteerpechkoks an Stelle von Petrolkoks. Es wurden ZnO-Gehalte bei Pechkoksaschen bis zu 28% festgestellt, was umgerechnet auf Koks 0,14% entspricht.

Die Herstellung von Al-Zn-Legierungen über ZnO im Elektrolyseofen ist wegen des hohen Dampfdruckes von Zink nicht möglich. Man kann dagegen mit einer Kryolithschmelze Zn-haltiges Al entzinken, wobei Zn im geschmolzenen Kryolith in Lösung geht. Der an sich bei 1000° schon sehr hohe Partialdampfdruck von Zn wird also durch die Fluoraffinität weit übertroffen, und bei der elektrolytischen Raffination nach dem Dreischichten-Verfahren geht Zn in den Elektrolyt, wenn das Anodenmetall Zn-haltig ist. Bei etwa 1,5% Zn in der Fluoridschmelze werden auch einige Zehntel Prozent Zink im Kathodenmetall festgestellt.

### $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Entsprechend seiner großen chemischen Verwandtschaft mit Aluminium und seiner geochemischen Verbreitung ist Gallium immer in der Größenordnung von 0,01 bis 0,03% im Rohaluminium vorhanden, also in relativ hoher Anreicherung. Bei spektrographischen Untersuchungen von Tonerde hat sich gezeigt, daß gewisse Elementgruppen immer zusammen in der technischen Tonerde vorkommen. Zu diesen gehört auch die Gruppe Na, Ga und Ca, wobei besonders Na und Ga in gleichem Maße zu- und abnehmen. Dies trifft aber auch für das Verhalten von Na und Ga im Rohaluminium zu, das z. B. durch Überhitzen nicht nur Na-, sondern auch Ga-ärmer wird, während hohen Na-Werten meist auch hohe Gehalte an Gallium entsprechen.

Über die Löslichkeit von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in geschmolzenem Kryolith ist bisher nichts bekannt geworden. Nach eigenen Messungen ist

<sup>14)</sup> Das Verhalten von Eisen in der technischen Al-Elektrolyse ist hinlänglich bekannt; wegen Einzelangaben siehe die Originalarbeit.



diese nur sehr gering; eine merkbare Beeinflussung des Erstarrungspunktes von Kryolith war nicht festzustellen.

### Zusammenfassung

$\text{Na}_2\text{O}$ : Durch Zusatz von z. B. Kupfer zum abgeschiedenen Rohaluminium läßt sich die Stromausbeute eines technischen Elektrolyseofens in kurzen Zeitabständen genau bestimmen. Mit diesem Meßverfahren und einer Bleischicht als Hilfskathode wurde nachgewiesen, daß laufend an der Kathode (schmelzfl. Rohaluminium) metallisches Natrium mit abgeschieden wird und daß die Stromausbeute mit steigendem Na-Partialdruck an der Kathode sinkt.

$\text{Na}_2\text{O}$  wird den Elektrolyseöfen fast ausschließlich als Beimengung der Tonerde zugeführt. Die Wirkung dieser Mengen an  $\text{Na}_2\text{O}$  ist vor allem abhängig vom Gehalt der Ofenauskleidung an Na-Verbindungen, d. h. vom Betriebsalter der Elektrolysewanne, da eine ständige Wechselwirkung besteht zwischen der Na-Konzentration des Betriebselektrolyten und des abgeschiedenen Rohaluminiums einerseits und dem Gehalt an Na-Verbindungen der Ofenwanne andererseits. Von diesen kommt dem Na-Carbid und -Cyanid eine besondere Stellung zu. Die in Frage kommenden, stark temperaturabhängigen Reaktionen haben offenbar einen allmählichen Austausch von Kohlenstoff gegen Natrium zur Folge.

$\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ : Nach mehrjähriger Betriebsdauer kommt es zu einer Anreicherung dieser Fremdoxyde im Elektrolyt, da diese nicht reduziert und abgeschieden werden, aber relativ gut löslich sind. Die kathodische Abscheidung von Natrium wird durch  $\text{CaF}_2$  im Betriebselektrolyt zurückgedrängt.

$\text{TiO}_2$ : Bei der direkten Herstellung von Ti-haltigem Rohaluminium treten infolge Schwereseigerung von  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -reichen Anteilen große Schwankungen im Ti-Gehalt auf;  $\text{TiO}_2$  wird rein chemisch durch Aluminium reduziert und nicht elektrolytisch.

$\text{V}_2\text{O}_5$ : Der Rückgang der Stromausbeute bei Verarbeitung vanadiumhaltiger Einsatzstoffe ist eine Folge der reversiblen Oxydations-Reduktions-Vorgänge, die sich über z. B.  $\text{V}_2\text{O}_5$  an den Elektroden abspielen.

Von den übrigen Oxyden wurde noch  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  näher behandelt, dessen Reduktion als Fremdoxyd Interesse hat für Gleichgewichtsuntersuchungen in der Al-Elektrolyse.

Eingeg. am 23. Juli 1947 [B 30]

### Berichtigung

In dem Aufsatz „Rohstoffe für Acetylen und Aethylen“, diese Zeitschr. B 8, 211 (1947) beziehen sich auf die Ausführungen auf Seite 213 r. Sp. Z. 19 bis 45 auf die Anlage in Hülls und sind daher auf der Seite 214 r. Sp. hinter Zeile 11 einzugliedern.

## BERICHTE AUS DER CHEMISCHEN TECHNIK

### Versammlungsberichte

Apparatebautagung der Technischen Hochschule Karlsruhe in Ettlingen vom 25. bis 27. September 1947

Der Leiter des veranstaltenden Institutes für Apparatebau der Technischen Hochschule Karlsruhe, Prof. Dr.-Ing. Emil Kirschbaum, wies einleitend auf die Bedeutung der in den Vorträgen behandelten Gebiete hin. Die zahlreichen gerade heute besonders wichtigen Forschungsaufgaben können nur durch Zusammenwirken von Wissenschaft und Technik in gegenseitiger Befruchtung gelöst werden. Die Zusammensetzung der Teilnehmer und Vorträge waren ein Beweis dafür, daß diese Voraussetzung der Gemeinschaftsarbeit erfüllt ist. Es wurde dankend hervorgehoben, daß es früher und heute die deutsche Apparatebau-Industrie und andere einsichtsvolle Stellen waren, welche wieder Mittel aufbrachten, um die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete des Apparatebaus durchzuführen, über die unter anderem bei der Ettlinger Tagung berichtet wurde.

Durch folgende Gesichtspunkte war die Wahl der Stoffgebiete bestimmt: Sie zeichnen sich durch ihre besondere Bedeutung und durch enge physikalische Verwandtschaft aus. Dem reinen Wärmeübergang der Wärmeaustauscher ist beim Trocknen ein einseitiger, beim Rektifizieren ein doppelseitiger Stoffaustausch überlagert. Das Karlsruher Institut hat zahlreiche Forschungsarbeiten auf diesen Gebieten durchgeführt.

#### I. Destillier- und Rektifizierteknik

Diskussionsleiter E. Kirschbaum, Karlsruhe.

R. HAASE im Auftrag von N. JOST, Marburg: *Sieverhalten und Rektifikation von Zwei- und Mehrstoffgemischen.*

Unter Anwendung der Troutonschen Regel und der Clausius-Clapeyronschen Gleichung wird für ein binäres Gemisch der Trennfaktor  $\alpha_0$  = Dampfdruckverhältnis der reinen Stoffe angegeben durch die Gleichung

$$\alpha_0 = \frac{22 \cdot \Delta T_s}{4,57 \cdot T} \dots (1).$$

$\Delta T_s$  = Siedepunktdifferenz und  $T$  = Siedetemperatur bei Normaldruck. Für hochangereichertes Endprodukt läßt sich eine einfache Formel für das Mindestrücklaufverhältnis  $v_{\min}$  ableiten

$$v_{\min} = \frac{1}{(\alpha_0 - 1) \cdot x_0} \dots (2).$$

$x_0$  = Molenbruch der leichter siedenden Komponente in der Blase. Obige Gleichungen gelten streng nur für ideale Gemische und werden auf den Sonderfall regulärer Gemische mit symmetrischem Verlauf der Mischungswärme ausgedehnt. Durch einen Meßpunkt des Phasengleichgewichts läßt sich bei solchen Gemischen, für welche einige Beispiele aufgeführt werden, die Gleichgewichtskurve nach folgender Formel berechnen:

$$\alpha = \frac{x_D / (1 - x_D)}{x_F / (1 - x_F)} = \alpha_0 \cdot 10^{\beta' \cdot (1 - 2x_F)} \dots (3).$$

$x_D$  und  $x_F$  sind die Molenbrüche der leichter siedenden Komponente im Dampf und in der Flüssigkeit,  $\beta'$  ist ein Ausdruck für die maximale Mischungswärme. Die Erweiterung dieser Gleichung auf Mehrstoffgemische wurde von Jost kürzlich behandelt<sup>1)</sup>. An Hand der Gleichgewichtskurven von Benzol-Cyclohexan und n-Heptan-Toluol mit und ohne Zusatz von Anilin wird der Einfluß einer dritten Komponente gezeigt, die bei geeigneter Wahl die Trennung ermöglicht oder erleichtert. Auf die Wichtigkeit der Messung von Phasengleichgewichten, Mischungswärmen bzw. Entmischungsdaten und der thermodynamischen Behandlung von Mehrstoffgemischen wird hingewiesen. Arbeiten hierüber werden im physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg durchgeführt.

Diskussion: Klar, Frankfurt: Die von Jost aufgestellten Nomogramme zur Bestimmung von  $\alpha_0$  und  $\alpha$  sind handlich und haben sich zur näherungsweisen Vorausbestimmung bewährt. Kirschbaum: Die Anwendung der Formel für das Mindestrücklaufverhältnis muß mit Vorsicht erfolgen, denn bei Gemischen mit Wendepunkt können in gewissen Konzentrationsbereichen Fehler auftreten. Bei der Bestimmung der Gleichgewichtskurven von Äthylalkohol-Wasser im Karlsruher Institut für Apparatebau wurde die Temperatur der Flüssigkeitsoberfläche als Gleichgewichtstemperatur gemessen. Vortr. ließ bei seinen Messungen Flüssigkeits-Dampf-Gemisch gegen das Thermometer spritzen.

E. KIRSCHBAUM, Karlsruhe: *Rektifizierwirkung von Austauschböden.*

Es wird eine neue Darstellung des physikalischen Grundvorgangs der Rektifizierwirkung gegeben. Bedingung für diesen ist, daß in einem waagerechten Querschnitt einer Rektifizierkolonne kein Phasengleichgewicht, also eine Gleichgewichtsstörung vorliegt. Diese wird dadurch erzeugt, daß Flüssigkeit und Dampf im Gegenstrom zueinander geführt werden, wobei das Kondensat des Dampfes am Kopfe der Kolonne zum Teil oder ganz den Flüssigkeitsstrom bildet. Aus der Störung des Siedegleichgewichtes zwischen Dampf und Flüssigkeit in einem waagerechten Querschnitt wird abgeleitet, daß der Dampf eine höhere Temperatur hat als die Flüssigkeit. Deshalb geht Wärme von der Stelle hoher Temperatur, also vom Dampf, auf die Stelle niedriger Temperatur und damit in die Flüssigkeit über. An der Berührungsstelle zwischen den beiden Phasen herrscht eine Oberflächentemperatur, durch welche der Gleichgewichtszustand an der Oberfläche festgelegt ist. Zu ihm gehören bestimmte Konzentrationen. Es zeigt sich, daß der Gehalt an Leichtersiedendem an der Oberfläche der Flüssigkeit niedriger ist als im Flüssigkeitskern und der Gehalt an Leichtersiedendem im Dampf an der Berührungsfläche höher ist als

<sup>1)</sup> W. Jost, Naturforsch. 2a [1946].