Beiträge zur Elektrometallurgie des Aluminiums.

Von

P. P. FEDOTIEFF und WL. ILJINSKY.¹

Mit 6 Figuren im Text.

In den 25 Jahren seit den ersten Patenten von CH. HALL und P. HEROULT hat sich die Darstellung des Aluminiums zu einem wichtigsten Zweige der Elektrometallurgie entwickelt.² So wurden im Jahre 1910 34000 Tonnen dieses Metalles erhalten.³ Der Preis desselben ist allmählich so gesunken, daß man in Amerika und in Frankreich es für möglich hält, zur Energieübertragung Aluminiumanstatt Kupferkabeln anzuwenden, trotz der viel geringeren Leitfähigkeit des Aluminiums.

Indessen sind die Kenntnisse von der technischen Darstellung wie auch der Theorie dieses Prozesses sehr spärlich. Zum erstenmal wurde diese Frage durch die Versuche von HABER und GEIPERT ein wenig aufgeklärt.⁴ Diese Versuche haben einige der Bedingungen für die Elektrolyse der Tonerdelösungen in Kryolith aufgeklärt und zugleich gezeigt, daß man sich schon im Laboratoriummaßstabe den Verhältnissen des Großbetriebes nähern kann. HABER hat auch zum erstenmal eingehende Kenntnisse über die Arbeitsweise in Nordamerika erworben.⁵

In den Abhandlungen, die der Aluminiumindustrie gewidmet sind, wie z. B. „L'Aluminium“ von A. MINET und „Die Aluminium-

---

¹ Aus dem Manuskripte ins Deutsche übertragen von I. PINSKER-Berlin.

² Die interessante Geschichte seiner Entdeckung erzählt HALL in seiner Rede anlässlich der Verleihung der Perkinmedaille. *Metallurgical and chemical engineering* 9 (1911), 70.

. . . *Elektrochem.* 18 (1912), 162.

⁴ *Z. f. Elektrochem.* 8 (1901—02), 1. 26. 607.

⁵ *Z. f. Elektrochem.* 9 (1903), 360. Spärliche Angaben über die Arbeitsweise in französischen Fabriken finden sich in der Broschüre von M. LODIN. Note sur la fabrication électrolytique de l'aluminium 1909; siehe auch die Abhandlung von F. FLUSIN in La Houille blanche X. Oct.—Nov. 1911.

industrie“ von WINTERER, bezieht sich vieles auf die Anfänge der Aluminiumproduktion und ist daher veraltet; viele Angaben sind zweifelhaft.

Über die Theorie dieses Prozesses, die Schmelzbedingungen der anzuwendenden Elektrolyten, ferner über die Löslichkeit der Tonerde in denselben und endlich über die Elektrolyse selbst, liegen in der Literatur nur vereinzelte, mitunter sich widersprechende Angaben vor.

Allen diesen Fragen begegneten wir, als wir diesbezügliche Experimente in unserem Laboratorium durchzuführen versuchten. Wir sahen uns daher veranlaßt, diesen Gegenstand einem systematischen Studium zu unterziehen. Bei der Durchsicht der Literatur, namentlich der Patente der Aluminiumdarstellung fanden wir, daß außer Kryolith auch Gemische desselben mit anderen Fluor- oder Chlorverbindungen, wie Fluoralkalien, Fluorkalzium, Chlornatrium als Lösungsmittel für Tonerde verwendet werden. Sicher ist es jedoch, daß in der Technik unter allen diesen Lösungsmitteln für Tonerde dem Kryolith die Hauptrolle zukommt. Es war daher unsere nächste Aufgabe das System NaF—AlF_3 zu untersuchen.

Die Ausgangsmaterialien für die Versuche. Darstellung des wasserfreien Aluminiumfluorids.

Viele der in der Literatur vorliegenden widersprechenden Angaben über die Schmelztemperatur des Kryoliths sowie der Temperatur des Bades bei der Elektrolyse lassen sich auf die Tatsache zurückführen, daß die Versuche nicht mit ganz reinem Kryolith ausgeführt waren. Die jetzt gebräuchlichen Methoden¹ gestatten zwar die Beseitigung der gewöhnlichen Verunreinigungen des Grönlandkryoliths bis auf einige Zehntelprozente, jedoch ist es nicht leicht, ihn von seinem ständigen Begleiter, der Kieselsäure, zu befreien, da letztere dem Hauptmineral im Aussehen sehr ähnlich ist. Kieselsäure löst sich in geschmolzenem Kryolith sehr leicht auf, wobei nach unseren Versuchen 1% SiO_2 den Schmelzpunkt des Na_3AlF_6 um etwa 10° erniedrigt.

---

¹ Über diese Methoden berichtet C. F. JARL in seinem Referate über Kryolithindustrie in Grönland. Der Kryolith für Aluminium enthält nur 0.2% SiO_2 und über 99% Na_3AlF_6 . VII. intern. Congress of applied chemistry. Section III A, p. 82.

Nach den vorliegenden Angaben kann der Gehalt der Kieselsäure in Kryolith die Höhe von 3% erreichen.¹

Für die Untersuchung des binären Systems NaF—AlF_3 waren absolut reine Salze nötig. Fluornatrium kann genügend rein erhalten werden, was beim Fluoraluminium nicht der Fall ist. Das käufliche Präparat ist auf nassem Wege dargestellt. Beim Trocknen verliert es sehr viel an Gewicht, indem Wasserdampf und Flußsäure entweichen. Offenbar haben wir es mit einem Hydrat zu tun. C. BAUD,² der die Hydrate des AlF_3 eingehend untersuchte, gibt die Menge des Wassers an, die bei verschiedenen Temperaturen entweicht. Zur Entfernung der letzten Spuren von Wasser muß das

Fig. 1.

Salz sehr stark geglüht werden. Bei der hohen Temperatur spaltet sich nun Aluminiumfluorid-Hydrat in Al_2O_3 und HF . Die Analyse des bei 200° getrockneten Salzes ergab uns 90.5% AlF_3 ; berechnet für $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 90.3% AlF_3 .³

Die erste Aufgabe, die wir zu lösen hatten, war also die Ausarbeitung eines einfachen Verfahrens zur Herstellung wasserfreien Aluminiumfluorids. Nach einigen erfolglosen Versuchen ließ sich diese Aufgabe lösen. Wasserfreies Aluminiumfluorid wurde zuerst von St. CL. DEVILLE mittels Sublimation erhalten.⁴ Die Temperatur, bei der

¹ Z. f. Elektrochem. 8 (1901—02), 6.

² Ann. chim. phys. 1 (1904), 8.

³ Das sehr selten vorkommende Mineral Fluellit hat die Zusammensetzung $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und kristallisiert im rhombischen System. ГРОТЪ, Chem. Kristallographie 1, 249.

⁴ Ann. chim. phys. 61 (1861), 339; DEVILLE hat auch Kryolith dargestellt und zwar durch Zusammenschmelzen von NaF mit AlF_3 .

Aluminiumfluorid sublimiert, ist sehr hoch. Zur Herstellung von wasserfreiem AlF_3 benutzten wir das geglühte Präparat von Kahlbaum. Der Sublimationsprozeß wurde in folgender Weise ausgeführt. In einem kleinen Kryptolofen (Fig. 1) befand sich ein Tonzylinder, in welchen ein mit unreinem Aluminiumfluorid (Beimengung von Al_2O_3) gefüllter Platintiegel *a* hineingestellt war. Dieser Tiegel war mit einem Platindeckel *b* bedeckt. Auf dem Tonzylinder stand ein umgestülpter großer Platintiegel *c*, der sich an den Schamottering stützte. Dieser große Tiegel war mit einem Asbestmantel *d* und Deckel bedeckt. Die Versuche zeigten, daß für rasches Sublimieren eine Temperatur von 1100° nötig ist, und daß für die Gewinnung großer Kristalle die Kühlung nicht zu stark sein darf. Wenn man den offenen inneren Tiegel *a* bloß mit dem umgestülpten Tiegel *c* bedeckt, so erhält man infolge der raschen Abkühlung ein Sublimat in Gestalt winziger, an den Wänden fest haftenden Kriställchen. Bei der beschriebenen Anordnung aber, bei welcher der obere Teil des Deckels eine Temperatur hat, die sich wenig von der des Sublimates unterscheidet, setzt sich auf dem Deckel AlF_3 als eine kompakte Druse von 2—3 mm großen Kristallen ab. In einer halben Stunde erhält man 8—9 g solcher Kristalle. Von dem erkalteten Deckel *b* läßt sich das Sublimat leicht entfernen. Auf diesem Wege haben wir für unsere Versuche vollkommen reines wasserfreie Aluminiumfluorid in großen Kristallen erhalten. Fig. 2 zeigt in doppelter Vergrößerung die Photographie des Kristallaggregats, wie es nach der Destillation erhalten wurde. Unter dem Mikroskop in durchfallendem Licht sind die Kristalle farblos und durchsichtig. Erfolgt die Abkühlung des Destillates in einem nicht ganz trockenen Raum, so bedecken sich die Kristalle mit einem feinen Häutchen von Al_2O_3 , wodurch sie mattes Aussehen bekommen. Wasserfreies Aluminiumfluorid ist eine sehr beständige Verbindung; von Säuren, selbst von konzentrierter Schwefelsäure wird es fast gar nicht angegriffen. Die Reinheit des Präparates haben wir durch die Analyse seiner Schmelzen mit NaF festgestellt. Wasserfreies Aluminiumfluorid diente uns für die Untersuchung der Schmelzkurve von Kryolith nach der Seite des größeren Gehaltes an AlF_3 ; für den Teil der Schmelzkurve zwischen NaF und Na_3AlF_6 gingen wir von reinem Kryolith aus. Zu diesem Zwecke mußten wir die uns zur Verfügung stehenden Kryolithproben analysieren.

Die großen Stücke wurden zerkleinert, aus der Mitte die reinen durchsichtigen Stückchen ausgelesen; diese wurden zu Pulver zer-

rieben, sorgfältig durchgemischt und sodann analysiert. Nach dem Zersetzen mit konzentrierter Schwefelsäure wurde Aluminium als

Fig. 2.

Al_2O_3 und Natrium als Na_2SO_4 bestimmt. Angewandt 1.498 g Substanz.

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2SO_4	1.5194	1.5144
Al_2O_3	0.8638	0.8635

Das Mineral erwies sich also als vollkommen rein; es enthielt nur 0.2 % Feuchtigkeit. Dieses Mineral zeigte denselben Schmelzpunkt, wie der direkt aus NaF und AlF_3 hergestellte Kryolith.

Die Untersuchung des Systemes NaF— AlF_3 .

Dieses binäre System ist, soviel uns bekannt, bis jetzt noch nicht eingehend untersucht worden. R. NACKEN¹ beschreibt in einem kurzen Artikel, der hauptsächlich die umkehrbare Umwandlung der beiden Kristallmodifikationen des Kryoliths behandelt, den allgemeinen Charakter der Abkühlungskurven der Gemische von Kryolith mit Fluornatrium; von den Gemischen aus Kryolith und Aluminiumfluorid behauptet NACKEN, daß sie sehr schwierig zu untersuchen

¹ Zentralblatt für Mineralogie u. Geologie 1908, 38—40.

sind wegen der außerordentlichen Flüchtigkeit des AlF_3 . Wir hatten jedoch durch Analysen feststellen können, daß die Flüchtigkeit des AlF_3 in Gemischen mit bis zu 46.5 Molprozenten so geringfügig ist, daß sie kaum die Untersuchungen beeinträchtigen kann. Die weitere Angabe von NACKEN, daß Kryolith bei wiederholtem Umschmelzen sich an NaF anreichert, erwies sich nach unseren Versuchen als unrichtig. Wir hatten bei wiederholtem Umschmelzen des Kryoliths keine Veränderung in seinem Schmelzpunkte nachweisen können. Ferner haben wir beim Zusammenschmelzen von Kryolith mit Al_2O_3 selbst bei 1300° keinen Zerfall dieser Verbindung beobachtet.

Die Gemische wurden in dem oben beschriebenen Kryptolofen geschmolzen. Der Heizraum befand sich im Inneren eines Tonzylinders oder Magnesittiegels, der während des Schmelzens mit passendem Deckel bedeckt war. Die gut durchgemischte Substanz vom Gesamtgewicht 16 g wurde in einen Platintiegel eingetragen. Nachdem der Ofen auf $100\text{--}200^\circ$ oberhalb der zu erwartenden Schmelztemperatur angeheizt war, wurde der Platintiegel in dem Ton- (oder Magnetsit-) zylinder auf einem passenden Untersatz etwa um 1 cm unterhalb des Randes des Heizraumes hineingestellt. Nach dem Bedecken des Tiegels wurde die Temperatur im Ofen konstant gehalten bis das Gemisch zusammenschmolz, was etwa 10 Minuten dauerte. Sodann wurde die Schmelze mit einem Platindraht umgerührt und in sie durch die Öffnung des Deckels das Ende eines Thermoelementes eingeführt. Nach einer kurzen Zeit, als das Galvanometer eine bestimmte Temperatur zeigte, wurde der Strom ausgeschaltet und bei beginnender Abkühlung die Messungen in Intervallen von je 30 Sekunden ausgeführt. Die Abkühlungsbedingungen waren derart, daß die Temperaturabnahme in 1 Minute $15\text{--}20^\circ$ betrug. Die Abkühlung wurde bis auf 500° , bei manchen Punkten bis auf 300° fortgesetzt; die Abkühlungszeit und die Dauer der Messungen betrugen im Mittel 45 Minuten. Das Galvanometer von HARTMANN und BRAUN gestattete mit hinreichender Genauigkeit 5° abzulesen. Bei einiger Übung konnte man $2\text{--}3^\circ$ schätzen. In der nachstehenden Tabelle 1 sind die Temperaturen auf 5° abgerundet.

Nach Beendigung der Messungen wurde das Gemisch nochmals geschmolzen und dann zwecks rascher Abkühlung in einen Stahlmörser gegossen. Bevor wir zu der Betrachtung der Versuchsergebnisse übergehen, wollen wir den Analysengang kurz beschreiben. Eine im Achatmörser sorgfältig zerkleinerte Probe ($1\text{--}2$ g) wurde in einen Platintiegel von 40 ccm Inhalt eingetragen, mit $5\text{--}10$ ccm kon-

Tabelle 1.

Nr.	Mol.-%		Gew.-%		Temp. des Beginns der Kristallisat.	Temp. der eutekt. Kristallisation		Temp. der Umwandlung d. Kryoliths	Dauer der eutekt. Kristallis. in Min.		Dauer der Umwandlung in Min.
	NaF	AlF ₃	NaF	AlF ₃		I	II		I	II	
1	100	—	100	—	990	—	—	—	—	—	—
2	97	3	94.18	5.82	980	—	—	565	—	—	—
3	96	4	92.31	7.69	970	875	—	565	0.2	—	0.2
4	95	5	90.48	9.52	965	875	—	565	2	—	0.8
5	90	10	81.82	18.18	920	880	—	565	2.8	—	1
6	86	14	75.44	24.56	885	885	—	565	8	—	1.2
7	85	15	73.90	26.10	900	885	—	560	6.7	—	1.3
8	80	20	66.67	33.33	955	880	—	565	4.1	—	2.1
9	77	23	62.60	37.40	990	875	—	565	0.3	—	2.5
10	75	25	60.00	40.00	1000	—	—	565	—	—	2.5
11	70	30	53.83	46.17	980	725	—	565	5.5	—	1
12	65	35	48.15	51.85	915	725	—	—	6.5	—	0.2
13	62.6	37.4	45.67	54.33	855	725	685	—	7.5	0.5	—
14	60	40	42.52	57.48	780	725	675	—	5	1.5	—
15	57.7	42.3	40.55	59.45	720	—	675	—	—	2.5	—
16	55	45	37.88	62.12	700	—	680	—	—	6	—
17	53.4	46.6	36.50	63.50	685	—	685	—	—	10.5	—
18	52.6	47.4	35.68	64.32	695	—	685	—	—	9	—
19	51.5	48.5	34.68	65.32	770	—	685	—	—	—	—
20	50	50	33.33	66.67	?	—	685	—	—	8	—

zentrierter Schwefelsäure übergossen und bei 250—275° auf dem Finkenerstativ bis zur vollständigen Verjagung der Schwefelsäure erhitzt. Der Tiegelinhalt wurde in ein Becherglas gespült, etwas Schwefelsäure zugesetzt und unter Umrühren so lange gekocht, bis der Rückstand sich vollständig löste. Enthält die Schmelze viel AlF_3 , so löst sich der Rückstand sehr schwer; man muß dann das Volumen einengen und eventuell noch etwas Schwefelsäure zusetzen. Aus der Lösung wurde Tonerde mit Ammoniak gefällt. Das Filtrat wurde in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand geglüht und aus dem Gewichte des Na_2SO_4 der NaF-Gehalt berechnet.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

(Siehe Tabelle 1, S. 119.)

Anmerkungen zur Tabelle 1. 1. Beim Gemische Nr. 2 wurde das Ende der Kristallisation bei 935° beobachtet. 2. Bei den Schmelzen Nr. 18 u. 19 macht sich eine beträchtliche Verflüchtigung des AlF_3 bemerkbar. 3. Der Schmelzpunkt des Gemisches Nr. 20 konnte infolge der Flüchtigkeit des AlF_3 bei hoher Temperatur nicht festgestellt werden; die Temperatur der eutektischen Kristallisation dieses Gemisches wurde bestimmt. 4. In der Kolonne 7 bezieht sich 725° auf Umwandlungstemperatur.

In der Tabelle 1 in der Kolonne „Zusammensetzung“ sind die Gewichtsverhältnisse der angewandten Substanzen vor dem Schmelzen angegeben. Bei einigen Schmelzen wurde eine Kontrollanalyse gemacht. Die Resultate dieser Analysen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Nummern in der Kolonne 1 entsprechen den Nummern der Tabelle 1.

Tabelle 2.

Nr.	Gewogen Mol-%		Gefunden Mol-%	
	NaF	AlF_3	NaF	AlF_3
4	95	5	95.40	4.6 (?)
5	90	10	89.83	10.17
6	86	14	85.87	14.13
7	85	15	84.90	15.10
8	80	20	79.95	20.05
14	60	40	60.44	39.56
17	53.4	46.6	53.75	46.25

Beachtet man nun, daß die Analysenproben nach zweimaligem Schmelzen genommen wurden, so wird man wohl einsehen, daß die

Flüchtigkeit des NaF in den Gemischen bis zu Kryolith sehr gering ist; jedoch beweist die Änderung der Zusammensetzung bei den Gemischen 5—8 in gleichem Sinne, daß NaF, wenn auch sehr

Fig. 3.

minimal, doch etwas flüchtig ist. Nr. 4 ist unsicher; offenbar wurde beim Abwägen der Substanzen ein Fehler begangen.

Bei den Schmelzen 14 und 17 ließ sich eine bemerkbare Verflüchtigung von AlF_3 beobachten. Da nun auch in diesem Falle die Proben nach zweimaligem Schmelzen genommen wurden, so haben

wir beim Aufzeichnen dieser Punkte in dem vorstehenden Diagramm die Differenz zwischen der angewandten und der nach der Analyse berechneten Substanz halbiert. So haben wir für den der Schmelze 14 entsprechenden Punkt 39.8 Molprocente AlF_3 , und für 17—46.4 Molprocente angenommen. Bei Gemischen von einem Gehalt über 46.5 Molprocente AlF_3 ist die Flüchtigkeit noch erheblicher. Nr. 18 u. 19 sind nicht analysiert; sie sind im Diagramm etwas abweichend von den angewandten Gewichtsmengen eingetragen, indem die Größenordnung dieser Abweichung nach der Flüchtigkeit des AlF_3 bei den benachbarten Punkten geschätzt wurde. Wir betrachten diese Punkte nicht als sicher festgestellt; sie sollen bloß zur Orientierung für die Bestimmung des weiteren Verlaufs der Kurve dienen. Das Gemisch mit 50 Molprozenten AlF_3 konnte nicht eingeschmolzen werden. Auf Grund der in Tabellen 1 u. 2 angeführten Daten ist das Diagramm Fig. 3 konstruiert.

Die Untersuchung dieses Systemes beginnt von der Seite des NaF . Der Schmelzpunkt von NaF ergab sich nach mehreren Bestimmungen zu 990° . Dieser Wert kommt dem von N. S. KURNAKOW und S. F. ŻEMCZUŻNY¹ ermittelten — 997° — sehr nahe. O. RUFF² gibt 980° an. Beim Zusatz von AlF_3 bis zu 4 Molprozenten befinden wir uns im Gebiete fester Lösungen, deren Zerfallslinie unter diesen Bedingungen nicht ermittelt werden konnte. Es läßt sich nur sagen, daß ihr unteres Ende oberhalb der Umwandlungstemperatur des Kryoliths — 565° — liegt, da die horizontale Linie dieser Umwandlung sich bis zu der Ordinate NaF erstreckt. Bis zu 14 Molprozenten AlF_3 findet eine Erniedrigung der Temperatur der beginnenden Kristallisation statt. Bei 14 Molprozenten AlF_3 liegt bei 885° das Eutektikum NaF — Na_3AlF_6 . Mit steigendem Gehalt an AlF_3 nimmt die Temperatur des Kristallisationsbeginns bis 25 Molprozenten AlF_3 zu, d. h. bis zum Kryolith, dessen Schmelzpunkt wir bei 1000° fanden. Bezüglich dieses Schmelzpunktes liegen, wie bereits oben erwähnt, Angaben vor, die erheblich voneinander abweichen. So gibt J. W. RICHARDS³ 800° an; M. MOLDENHAUER⁴ 975° . Der von uns durch direktes Zusammenschmelzen von NaF und AlF_3 hergestellte Kryolith hat auch einen Schmelzpunkt bei 1000° . Dies spricht für die Reinheit des von uns angewandten natürlichen Kryoliths.

¹ Ber. d. Polytechn. Inst. zu St. Petersburg 1905, 1—2, 241.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 35 (1903), 2363.

³ Electrochemical Industry I, (1903), p. 158.

⁴ Metallurgie 6 (1909), 1—14.

Kryolith kristallisiert bekanntlich in monoklinem System, geht aber zwischen $550\text{--}570^\circ$ in eine reguläre Modifikation über. Diese Erscheinung wurde zuerst von O. MÜGGE¹ im Jahre 1883 beobachtet und später von R. NACKEN eingehend untersucht. Nach unseren Beobachtungen erfolgte diese Umwandlung ebenfalls im Intervalle $550\text{--}570^\circ$, wobei auf der Abkühlungskurve ein Knick bei 565° auftrat. Diese Umwandlung läßt sich selbst bei Gemischen, die sehr arm an AlF_3 sind, beobachten; andererseits aber fanden wir sie auch bei Gemischen, die mehr AlF_3 als der Kryolith enthalten. Die Umwandlung des Kryoliths ist mit einer Änderung des Kristallvolumens verbunden, welche sich durch das starke Knistern der Kristalle bei der Umwandlungstemperatur bemerkbar macht. Dieses Knistern ist so charakteristisch, daß es ermöglicht das Umwandlungsaufreten ziemlich genau ohne Galvanometer zu bestimmen.

Bei weiterer Betrachtung des Diagramms sehen wir, daß mit steigendem Gehalt an AlF_3 die Temperaturkurve steil nach unten bis auf 725° bei 40 Molprozenten AlF_3 fällt. Auf den Zeitabkühlungskurven ließen sich von 25—37.5 Molprozenten AlF_3 ein Haltepunkt und eine für Kryolith charakteristische Verzögerung bei 565° beobachten. Gemische mit 37.5—40 Molprozenten AlF_3 kennzeichnen sich durch zwei Haltepunkte bei 725° und 685° ; bei 565° ist hier kein besonderer Punkt zu sehen. Bei 40 Molprozenten AlF_3 weist die Temperaturkurve einen scharfen Knick auf. Das Vorliegen eines Umwandlungspunktes, ferner die Lage und Dauer der eutektischen Haltepunkte (siehe Tabelle 1), sowie die Grenze der umkehrbaren Umwandlung beim Kryolith entscheiden die Frage nach der chemischen Formel der Verbindung. 37.5 Molprocente AlF_3 entsprechen der Zusammensetzung $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$. Eine ähnliche Zusammensetzung hat das Mineral Chiolith.²

Gemische mit 40—46.4 Molprozenten AlF_3 haben eine eutektische Kristallisation bei 685° . Bei einem Gehalt von mehr als 46.4 Molprozenten AlF_3 nimmt die Flüchtigkeit des Aluminiumfluorids bedeutend zu. Die Lage der Punkte 18 und 19 gibt eine Vorstellung von dem Verlauf der Kurve nach der anderen Seite des Eutektikums (46.4 Molprocente AlF_3). Die Temperaturkurve steigt

¹ Jahrb. d. wissensch. Anstalt zu Hamburg für 1883—84, S. 73.

² P. GROTH sagt in seiner chemischen Kristallographie I, S. 433: Unter den Haloidsalzen mit dem Verhältnis $\text{MX}:\text{RX}_3$ nimmt das tetragonale Mineral Chiolith eine ganz isolierte Stellung ein; es enthält NaF und AlF_3 im Verhältnisse 5 : 3.

hier steil aufwärts. Der Punkt mit 50 Molprozenten AlF_3 ist bei gewöhnlichem Drucke nicht realisierbar. Die eutektische Kristallisation tritt auch hier bei 685° ein.

Wir haben uns etwas länger bei diesem Teile unserer Arbeit aufgehalten, weil die gewonnenen Resultate nicht nur von Bedeutung für die vorliegende Aufgabe sind, sondern auch vom mineralogischen Standpunkte aus hinsichtlich der Systematik derjenigen Mineralien, die aus den Komponenten NaF und AlF_3 sich bilden, interessieren. Wir stellen fest, daß unter diesen Mineralien nur Kryolith und Chiolith chemische Verbindungen darstellen. Die anderen Minerale wie z. B. Chodneffit sind Mischkristalle. Die chemischen Individuen die in diese isomorphen Gemische eingehen, sind folgende:

Fluornatrium NaF	regulär
Fluoraluminium AlF_3	hexagonal
Kryolith $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	monoklin
Chiolith $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$	tetragonal.

Außer dem Chodneffit wird noch ein Mineral angegeben, welches ebenfalls Chiolith genannt wird, aber aus 40% AlF_3 und 60% NaF besteht.

Was unsere eigentliche Aufgabe betrifft, so haben wir durch die Untersuchung des binären Systemes $\text{NaF}—\text{AlF}_3$ den Schmelzpunkt des Kryoliths genau festgestellt und zugleich gezeigt, bis zu welchen Grenzen man diese Temperatur durch Zugabe von Natrium- oder Aluminiumfluorid erniedrigen kann. Bei einem Gemische mit 46.5 Molprozenten AlF_3 erreichen wir den niedrigsten Schmelzpunkt 685° , eine Temperatur, die sich wenig von der Schmelztemperatur des Aluminiums 657.3° , unterscheidet. Durch Auflösen von Al_2O_3 in diesen Gemischen läßt sich der Schmelzpunkt noch etwas erniedrigen.

Die Untersuchung der Kryolith-Tonerdeschmelzen.

Kaum in einem anderen Frage der Metallurgie des Aluminiums ist so viel Unaufgeklärtes und Widerspruchsvolles wie hinsichtlich der Löslichkeit der Tonerde¹ in Kryolith. Die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Löslichkeit der Tonerde und über die Schmelzpunkte dieser Lösungen stimmen untereinander nicht überein. So löst sich nach HALL Tonerde in Kryolith genau so wie

¹ Auf die Löslichkeit der Tonerde in Kryolith wurde zuerst von DEVILLE hingewiesen.

Zucker in Wasser;¹ nach J. W. RICHARDS dagegen soll sich die Löslichkeit auf 20 % Al_2O_3 beschränken.² Ferner wird behauptet, daß Kryolith über 25 % Tonerde aufzulösen vermag.³ Ebenso widersprechend sind die Angaben über den Einfluß der gelösten Tonerde auf den Schmelzpunkt des Kryoliths. Die diesbezüglichen Zahlen schwanken zwischen 800° und 1000°. Etwas systematischer ist dieser Gegenstand zum erstenmal von M. MOLDENHAUER⁴ studiert worden. Dieser Forscher bestimmte mit Hilfe eines Thermoelementes, das mit einer Quarz- und Kohlenröhre geschützt war, die Schmelzpunkte von Gemischen aus natürlichem Kryolith und käuflicher Tonerde. Seine Messungen ergaben, daß der Schmelzpunkt des Kryoliths — 975° — durch Zugabe von Tonerde allmählich sinkt; er erreicht sein Minimum 880° bei einem Gehalt von 20 % Al_2O_3 . MOLDENHAUER bezeichnet dieses Minimum als Eutektikum. Bei einem Gehalt über 20 % Al_2O_3 steigt die Temperaturkurve steil aufwärts; bei 25 % Al_2O_3 wird das Gemisch selbst beim Erhitzen auf 1500° bloß zusammengebacken und es findet eine reichliche Gasentweichung von Fluorverbindungen statt.

Bei unserer Untersuchung des Systemes Kryolith-Tonerde wurde dieselbe Heizvorrichtung und dieselbe Meßmethode der Schmelzpunkte wie bei dem System $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ angewandt. Kryolith und reine Tonerde von Kahlbaum wurden in bestimmten Mengenverhältnissen zusammengemischt, in Platintiegel eingetragen und im Kryptolofen geschmolzen. Das Gesamtgewicht betrug 16 g. Das Thermoelement wurde direkt in die Schmelze eingeführt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug im Mittel 15—20° in der Minute. Bei Beginn des Schmelzens blieb ein Teil Al_2O_3 stets auf dem Boden des Tiegels. Je größer der Al_2O_3 -Gehalt war, um so häufiger mußte man die Schmelze mittels Platinstabes umrühren und sie um so höher erhitzen. Bei einem Gehalt von 30 Molprozenten (17.5 Gewichtsproz.) Al_2O_3 dauerte der Schmelzprozeß 15—30 Minuten. Bei 35 Molprozenten (20.7 Gewichtsproz.) Al_2O_3 schmilzt die Masse sehr schwierig; man mußte sie unter häufigem Umrühren sehr stark über erhitzen; es entweichen hier Dämpfe von Fluorverbindungen. Diese Schmelze darf als die Grenzschnmelze bei gewöhnlichem Druck angesehen werden.

¹ J. W. RICHARDS, Metallurgical Calculations III, p. 632.

² Electrochemical Industry I, p. 158.

³ R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze I, S. 92.

⁴ l. c.

Der Beginn der Kristallisation ist auf den Abkühlungskurven deutlich ausgeprägt; Unterkühlungen traten sehr selten auf. Während der Kristallisation trat eine erhebliche Verzögerung ein und darauf sank die Temperatur gleichmäßig schneller. Das Fehlen eutektischer Haltepunkte und das konstante Sinken der Temperatur deuten auf die kontinuierliche Änderung der Zusammensetzung der festen Phase,

Fig. 4.

wie es festen Lösungen eigen ist. Jedenfalls kann man aus dem Charakter der Abkühlungskurven auf das Vorhandensein eines Kristallisationsintervalles von verschiedener Dauer schließen.

Auf dem beigegeführten Diagramm Fig. 4 ist das Kristallisationsgebiet durch zwei Kurven dargestellt. Aus der Betrachtung dieser Kurven ergibt sich, daß es sich bei diesen Gemischen um zwei Komponenten handelt, die feste Lösungen bilden (Typus III nach ROOZEBOOM). Unsere Versuchsergebnisse weichen von denen von MOLDENHAUER wesentlich ab. Das von ihm ermittelte Minimum 880°

ist nicht richtig. Die Ursache liegt wohl darin, daß der von MOLDENHAUER angewandte Kryolith nicht frei von fremden Beimengungen und überdies noch mit Asche aus dem Kohletiegel verunreinigt war. Ferner sind wir der Ansicht, daß ein Thermo-
element, das mit zwei Röhren geschützt war, nicht die richtigen Temperaturen angeben konnte. Bei unseren Schmelzversuchen, die, wie erwähnt, in Platintiegeln ausgeführt worden, tauchte das Thermo-
element direkt in die Schmelze. Daß die Thermoelemente hierbei nicht etwa beschädigt waren, davon haben wir uns durch nachheriges Eichen derselben überzeugt. Dem von uns ermittelten Minimum 935° entspricht auch ein anderer Gehalt an Al_2O_3 als von MOLDENHAUER angegeben: nämlich 27.5 Molprozent oder 15.5 Gewichtsprozent. Bei 20.7 Gewichtsprozent Al_2O_3 liegt die Temperatur des Kristallisationsbeginns schon bei 1000° .

Die Gemische mit 10, 20, 30 Molprozenten Al_2O_3 wurden einer Kontrollanalyse unterzogen. Das Gemisch wurde nochmals geschmolzen, die Schmelze aus dem Platintiegel in einen Stahlmörser gegossen und nach Erkalten fein zerstoßen. Die nach dem Erstarren der Schmelze genommenen Proben sind, wie die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, inhomogen; daher mußte die ganze Schmelze zuerst zerrieben werden und davon Proben genommen werden. Die fein gepulverte Probe wurde, wie oben angegeben, mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen, der Aufschluß im Wasser unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und andauerndem Kochen gelöst. Die Bestimmung des Al und Na erfolgte nach den üblichen Methoden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt und in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle 3.

Nr.	Mol.-%		Gew.-%		Nach der Analyse		Temp. d. Beginns der Kristallisat.	Temp. des Endes der Kristallisat.	Temp. d. Umwandlung d. Kryoliths
	Kryolith	Al_2O_3	Kryolith	Al_2O_3	Kryolith	Al_2O_3			
1	100	—	100	—	—	—	1000	—	565
2	95	5	97.5	2.5	—	—	985	965	565
3	90	10	94.9	5.1	94.5	5.5	975	945	555
4	80	20	89.2	10.8	89.1	10.9	950	925	555
5	75	25	86.1	13.9	—	—	940	930	555
6	72.5	27.5	84.5	15.5	—	—	935	930	560
7	70	30	82.8	17.2	82.5	17.5	945	935	—
8	65	35	79.3	20.7	—	—	1000	940	—

Die Berechnungen sind ausgeführt auf Grund des Gewichtes der angewandten Proben und der mittels Analyse ermittelten Mengen von Al und Na. Dieses Verfahren kann zwar keine große Genauigkeit beanspruchen, allein in Ermangelung einfacher und rascher Methoden zur Bestimmung von Fluor begnügten wir uns mit der indirekten Analyse. In der letzten Kolonne der Tabelle 3 sind auch die Umwandlungstemperaturen des Kryoliths angeführt; diese sind bei den betreffenden Gemischen zwar wenig scharf ausgeprägt, aber doch bemerkbar. Bei Nr. 7 und 8 ließen sich keine Umwandlungspunkte beobachten.

Das Vorliegen solcher Umwandlung deutet wohl auf einen Zerfall der festen Lösungen bei höheren Temperaturen. Ferner ist aus den Abkühlungskurven leicht zu ersehen, daß der Beginn dieses Zerfalles bei $710-740^{\circ}$ liegt.

Die Versuche mit dem Eutektikum $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ergaben, daß die Löslichkeit von Al_2O_3 in solchem Gemische größer ist als in Kryolith. Die Kurve Fig. 4 weist ein schwach ausgeprägtes Minimum auf. Diese Gemische zeichnen sich durch ihre Neigung zur erheblichen Unterkühlung aus ($20-30^{\circ}$), die die Bestimmung des Beginns der Kristallisation sehr erschweren. Das Impfen ist hierbei erfolglos. Bei der Schmelze mit 27.5% Al_2O_3 beginnt die Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen, je nach dem Grade der Unterkühlung. Die Schmelze mit 37.5% Al_2O_3 erstarrt direkt zu einer festen Flüssigkeit. Hier liegen die Verhältnisse nicht so einfach, wie bei dem Systeme Kryolith-Tonerde. Die angeführte Kurve charakterisiert also nur die Änderungen des Schmelzpunktes der Gemische mit der Änderung des Gehaltes an Tonerde. Es wurde gefunden:

Gewichtsprocente Al_2O_3 :	Schmelzpunkt in $^{\circ}$:
5.1	875
10.3	870
15.0	870
17.5	880
20.0	890
22.5	905
27.5	?
37.5	—

Wir sind berechtigt zu der Annahme, daß bei diesen Gemischen zwischen NaF und Al_2O_3 eine Reaktion eintritt unter Bildung von Kryolith und Aluminat, etwa nach dem Schema:

wie es bei wässerigen Lösungen der Fall ist.¹ Direkt löst sich Tonerde in geschmolzenem Fluornatrium nicht auf und ändert ebenso wenig seinen Schmelzpunkt. Dieses haben wir durch Versuche festgestellt. Wenn aber diese beiden Körper sich in geschmolzenem Kryolith nebeneinander befinden, dann ist die erwähnte Reaktion sehr möglich. Alle diese Gemische reagieren, wenn man sie mit kaltem Wasser schüttelt, stark alkalisch auf Lakmus und Phenolphthalein. Dieses Verhalten zeigte sich auch nach der Behandlung der Schmelze mit Alkohol. Die Versuche, das Aluminat durch Kochen mit Wasser vollständig auszulaugen, sind nicht sicher, da dann eine Reaktion in wässriger Lösung möglich ist. Die Alkalität der heißen wässerigen Auszüge ergab sich zu 2—6% Na_2O . Es soll hier hervorgehoben werden, daß sämtliche untersuchten Schmelzen aus Kryolith oder Chiolith mit Tonerde beim Kochen mit Wasser nicht die geringste Alkalität aufwiesen.

Die Gemische aus Entektikum und Al_2O_3 unterscheiden sich von den Gemischen aus Kryolith und Tonerde auch durch ihre physikalische Struktur. Sie sind sehr hart; um sie zu zerreiben, muß man sie in einem Stahlmörser zerkleinern; Gemische aus Kryolith und Tonerde lassen sich ziemlich leicht zerreiben.

Zur Charakterisierung der Schmelzen, die fluorreicher sind als Kryolith, sollen folgende Beobachtungen angeführt werden. In einer Schmelze mit 33 Molprozenten AlF_3 , welche also der Formel $2 \text{ NaF} \cdot \text{AlF}_3$ entspricht, gelingt es nicht 20% Al_2O_3 in Lösung zu bringen. In Chiolith $5 \text{ NaF} \cdot 3 \text{ AlF}_3$ (37.5 Molprozenten AlF_3) lösen sich 5% Al_2O_3 leicht und rasch auf; zur Auflösung von 10% Tonerde ist viel Zeit und häufiges Umrühren erforderlich; auch muß man auf 1000° erhitzen. Der Beginn der Kristallisation liegt bei etwa 800°. 20% Al_2O_3 konnte nicht in Lösung gebracht werden.

In einer Schmelze mit 40 Molprozenten AlF_3 , die also der empirischen Formel $3 \text{ NaF} \cdot 2 \text{ AlF}_3$ entspricht, lösen sich 10% Al_2O_3 sehr langsam; man muß unter häufigem Umrühren auf 1000° und höher erhitzen; ein starkes Entweichen von Fluorverbindungen ist hierbei unvermeidlich.

¹ *Journ. prakt. Chem.* 35 (1887), 175. Dort ist auf die Umkehrbarkeit der Reaktion:

hingewiesen.

Im eutektischen Gemische Chiolith-Aluminiumfluorid (Schmelzpunkt 685°) konnte 10% Al_2O_3 nicht gelöst werden.

Die Ergebnisse dieser Schmelzversuche führen also zum Schlusse, daß die Löslichkeit von Tonerde in Kryolith bei gewöhnlichem Drucke etwa 21% beträgt. Durch Zusatz von NaF wird die Löslichkeit erhöht. Ferner nimmt die Löslichkeit der Tonerde von dem eutektischen Gemische Kryolith—NaF bis zu Fluornatrium immer ab. In Fluornatrium löst sich Tonerde nicht.

Bei den Kryolith— AlF_3 -Gemischen nimmt die Löslichkeit von Al_2O_3 mit steigendem Gehalt an Fluoraluminium ab.

Die Zersetzungsspannung von Tonerdelösungen in Kryolith. Funkenanodenentladung.

Nach den neuen Anschauungen wird bei der Elektrolyse geschmolzenen Kryoliths mit Tonerde nur letztere zerlegt; der an der Anode sich entwickelnde Sauerstoff oxydiert die Kohle zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Die Zersetzungsspannung von Tonerde läßt sich nach den thermo-chemischen Bestimmungen zu 2.8 Volt berechnen; zieht man davon die Bildungsenergie der CO_2 an der Anode (0.6 Volt) ab, so bleibt 2.2 Volt. Ähnliche Berechnungen ergeben für die Zersetzungsspannung von AlF_3 den Wert 2.49 Volt.

Über die Zersetzungsspannung liegen in der Literatur folgende Angaben vor. J. W. RICHARDS¹ fand, daß Elektrolysen mit Kohleanode sich bei 2.2 Volt ausführen lassen. G. GIN², der die Methode von LE BLANC auf Lösungen von Al_2O_3 in geschmolzenem Kryolith angewandt, hatte ermittelte aus vier Messungen 2.3 Volt. Widersprechend ist die Angabe von LANGLEY³, 1.2 Volt. Es ist wohl kaum nötig hinzuweisen, wie schwierig solche Versuche ausgeführt sind. Vor allem ist es sehr schwierig, eine so hohe Temperatur während einer langen Zeit konstant zu halten. Ferner ist es kaum möglich, in solchen Fällen geeignetes Material für die Isolation der Elektroden herzuschaffen. Die Löslichkeit des Aluminiums in dem Elektrolyten ist aber sehr erheblich.

Bei unseren Versuchen wurde Kryolith und 15% Tonerde in zylindrischen Kohlentiegeln von 6 cm Durchmesser und 8 cm Höhe im Kryptolofen zusammengeschmolzen. Als Elektroden dienten Kohlenstäbe von 5 mm Durchmesser; sie waren voneinander nur 1 cm ent-

¹ Electrochemical Industry I, (1903), p. 158.

² Berichte d. V. internation. Kongreß für angew. Chem. IV, S. 502.

³ Siehe R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze. I. S. 96.

fernt und tauchten 1.5 cm im Schmelzflusse ein. Der Widerstand dieser Kohlenstäbe betrug 2.6 Ω auf 1 Meter Länge. Die Anordnung der Meßapparate war die übliche. Die Temperatur des Elektrolyten wurde auf etwa 1000° gehalten. Außer der Bestimmung der Stromstärke bei zunehmender Spannung verfolgten wir noch die Vorgänge an den Elektroden; zumal die Kurven sind hier wenig charakteristisch. Es sei hervorgehoben, daß bei Anwendung von Kohlenkathoden Nebenerscheinungen auftreten, die die Messungen erheblich beeinflussen. Durch einzelne Versuche, die weiter unten beschrieben sind, konnten wir uns überzeugen, daß bei $t = 1000\text{—}1100^\circ$ Aluminium, indem es sich unter einer Schicht geschmolzener Elektrolyten befindet, unabhängig von der Wirkung des Stromes mit Kohle ein Karbid bildet. Daher tritt bei diesen Versuchen der Beginn des Elektrolyse weit unter 2 Volt ein. Bei einer Spannung von 1.2—1.3 Volt findet an der Anode reichliche Gasentwicklung statt; an der Kathode aber läßt sich nichts beobachten. Mit steigender Spannung wird die Gasentwicklung an der Anode stärker und bei etwa 2 Volt entstehen Nebel nach der Richtung der Anode hin; die Stromstärke nimmt rasch zu. Im Intervalle 1.3—2.1 Volt lassen sich bisweilen Verpuffungen von Aluminiumpartikelchen beobachten.

Das Metall, das sich unterhalb 2 Volt auszuschcheiden beginnt, reagiert mit dem Kohlenstoff der Kathode unter Bildung von Al_4C_3 . Das Entstehen dieses Karbids ist von großem Energieeffekt begleitet. Nach BERTHELOT:

BERTHELOT bemerkt hierzu: "Ce chiffre est considerable; il explique la grande stabilité du carbure d'aluminium et la difficulté que l'on rencontre pour le brûler ou le décomposer."

Der Bildungsenergie dieses Karbids entspricht es (auf 1 F) etwa 0.9 Volt; hieraus ergibt sich der Beginn der elektrolytischen Zersetzung der Tonerde bei 1.2—1.3 Volt. Die dauernde Zersetzung unter Ausscheidung von metallischem Aluminium erfolgt erst bei 2.1 Volt.

Wir sind nicht im Besitze der Originalarbeit von LANGLEY und wissen daher nicht, auf welche Weise er den Wert 1.2 Volt ermittelt hat; wir haben durch Versuche festgestellt, daß bei dieser Spannung in der Tat ein bestimmter Prozeß stattfindet.

Die Zersetzung von Tonerde in Kryolith wird in der Literatur als ein primärer Prozeß angesehen, und zwar findet hierbei an der Anode die Entladung von O^- -Ion statt. Uns scheint, daß eine

¹ *Ann. chim. phys.* 22 (1901), 470.

andere Art von Anodenentladung denkbar sei. Wie bekannt hat Tonerde in wässrigen Lösungen den Charakter eines amphoteren Elektrolyten. E. MÜLLER und FR. SPITZER¹ beobachteten bei der Elektrolyse von Aluminaten eine anodische Ausscheidung von Tonerde. In den Lösungen von Tonerde in Kryolith ist auch folgende anodische Entladung denkbar: $2 \text{AlO}_3''' + 6 \oplus = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{O}$. In diesem Falle kann bei Dauerelektrolyse eine Zunahme der Konzentration von Al_2O_3 an der Anode eine Störung in normalem Verlauf des Prozesses herbeiführen.

In der Literatur finden sich mitunter unklare Angaben über Störungen im normalen Verhalten des Bades in technischen Betrieben. Eine dieser Störungen ist die starke Abkühlung des Elektrolyten, was in manchen Fällen die Erstarrung der ganzen Masse zur Folge hat. Dies kann geschehen, wenn man die Stromstärke nicht sorgfältig reguliert, oder wenn Tonerde im großen Überschuß vorhanden ist.

Eine weitere Anomalie im Verlaufe der Elektrolyse tritt ein bei erheblicher Steigerung der Spannung.² In der Praxis schaltet man neben dem Elektrolysenbad eine Lampe ein, welche, sobald die Spannung bis zu einem gewissen Wert angestiegen ist, zu leuchten beginnt. LODIN bemerkt hierzu: „Bien avant que ce chiffre ne soit atteint, le personnel est averti de l'excès de voltage par un phénomène caractéristique, assez difficile à expliquer d'ailleurs. Les barres de cuivre qui servent à amener le courant prennent un mouvement vibratoire intense, donnant lieu à un bruit caractéristique". In solchen Fällen durchstößt man die oben gebildete Kruste und bringt dadurch die auf sie ruhende Tonerde in das Bad. Sodann läßt man eine neue Kruste entstehen und schüttet auf dieselbe Tonerde (zum Trocknen und Erwärmen).

Dieses zeitweilige beträchtliche Steigen der Spannung ist sicherlich in der Praxis schon längst bekannt; man wurde jedoch darauf erst dann aufmerksam, als man diese Art von Elektrolysen im Laboratorium auszuführen versuchte. So gelang es M. DE KAY THOMPSON³ bei der Wiederholung der Versuche von HABER und GEIPERT, in keiner Weise die früher oder später eintretende Funkenentladung an der Anode zu verhindern. Letztere Erscheinung ließ sich besonders scharf beobachten beim Elektrolysieren im kleinen Graphit-

¹ Z. anorg. Chem. 50 (1906), 327.

² Siehe z. B. WINTELER, Die Aluminiumindustrie, S. 73, sowie LODIN in der oben zitierten Arbeit S. 53.

³ Electrochemical and metallurgical Industry 7 (1909), 19. Einige Bemerkungen von R. SELIGMAN in derselben Zeitschrift, S. 148.

tiegeln mit Graphitanode: „At first a large current passes but very soon drops to zero. Simultaneously there is a peculiar effect at the anode, called hereafter the anode effect. It seems that where it dips into the melted cryolite a film of gas covers it, insulating it from the cryolite“. Die Versuche von THOMPSON wurden in Graphittiegeln unter Benutzung einer Graphitanode (Achesongraphit) ausgeführt; da dieses Material ein guter Wärmeleiter ist, so ist hiermit die Bedingung zur raschen Abkühlung des Bades gegeben. Die Anodenstromdichte war bei sämtlichen Versuchen sehr groß. Selbst bei den am besten gelungenen Versuchen, bei denen die Anode aus mehreren gitterartig angeordneten Graphitplatten bestand, betrugen die Anodenstromdichten etwa 10 Amp. auf 1 qcm. Elektrolysiert wurde natürlicher Kryolith mit 10% Al_2O_3 . Die Temperatur schätzt dieser Forscher auf 1000°. Bei gleichzeitiger Anwendung von mehreren Anoden verlief der Prozeß bei manchen normal, bei anderen aber ließ sich Funkenentladung beobachten. Dieselbe Beobachtung machten auch B. NEUMANN und H. OLSEN.¹ Sie berichten: „Nach unseren Beobachtungen tritt der Anodeneffekt bei zu großen Stromdichten von 4 Amp./1 qcm an auf. Diese Erscheinung kann auch bei großen Anoden eintreten, wenn diese bei längerem Gebrauch stark oder unregelmäßig abgefressen sind. Die Badzusammensetzung spielt dabei aber auch eine Rolle; je fluorärmer das Bad, desto häufiger der Anodeneffekt. Durch schnelles Aus- und Einschalten des Stromes kann man den Anodeneffekt zum Verschwinden bringen.“ Die Erscheinung selbst beschreiben die Autoren fast in den gleichen Ausdrücken, wie THOMPSON, sie bemerken aber noch hierzu: „infolge dieses Übergangswiderstandes steigt die Spannung um mehrere Volt über die üblichen 7—8 Volt hinaus; sofort tritt dann Fluor an der Anode auf.“ Es ist aber hieraus nicht zu sehen, ob die Angabe über die Fluorabscheidung ein Beobachtungsergebnis oder bloß eine Vermutung ist; ferner ist es unklar, welchen Zusammenhang hiermit die Bemerkung hat, daß je fluorärmer das Bad, desto häufiger der Anodeneffekt. Nach der allgemein anerkannten und, wie uns scheint, durchaus richtigen Anschauung, wird der Anodeneffekt durch das Verarmen des Elektrolyten an Tonerde hervorgerufen; aus diesem Grunde wird in solchen Fällen dem Bade Al_2O_3 zugegeben. Als Grenzfall können wir nun eine Elektrolyse von reinen geschmolzenem Kryolith ohne Al_2O_3 -Zusatz betrachten.

---

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 16 (1910), 230.

Derartige von MUTHMANN, HOFER und WEISS¹ ausgeführten Elektrolysen geben ein interessantes Bild von der Zersetzung des Elektrolyten unter fortwährender Funkenentladung, die noch dazu von einem Schalleffekt begleitet war. Die Spannung betrug 60–65 Volt. Die Forscher wollten diese Erscheinung auf die Unbenetzbarkeit der Anode mit geschmolzenem Kryolith zurückführen. Das an der Anode gebildete Fluor scheidet sich nicht als solches aus, sondern vereinigt sich mit dem Kohlenstoff; die Gase entwickeln sich ohne Blasen zu bilden. Der Geruch zu Beginn der Elektrolyse erinnert an Flußsäure. Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, daß beim Verarmen des Elektrolyten an Tonerde der Anodeneffekt durch die Steigerung der Spannung und durch die beginnende Kryolithzersetzung bedingt ist.

Indessen ist der ungenügende Gehalt an Al_2O_3 nicht die einzige Ursache des Anodeneffektes. Bei vielen Versuchen, die wir im Winter 1911 ausgeführt hatten, ließ sich der Anodeneffekt sehr häufig beobachten. Der Apparat, in welchem die Elektrolysen ausgeführt wurden, ist dem unten zu beschreibenden Ofen ganz ähnlich, nur hatte er keine Schutzvorrichtung gegen Abkühlung. Als Futter für das Eisenbad dienten große Stücke von Kryolith. Der Boden bestand aus einer dicken Kohlenplatte; die Anode hatte 6 cm Durchmesser; die Stromdichte an der Anode betrug im Mittel 7 Amp./1 qcm; als Elektrolyt diente natürlicher Kryolith mit einem Gehalt von etwa 15% Al_2O_3 . $1\frac{1}{2}$ Stunden nach Beginn der Elektrolyse trat eine Funkenentladung auf, die weder durch das Öffnen des Stromes noch durch Zugabe von Al_2O_3 beseitigt werden konnte. Da hierbei der Strom fast aufhörte zu fließen, so kühlte sich das Bad ab und erstarrte. Nur durch Erwärmen konnte letzteres vermieden werden. Zu diesem Zwecke wurde auf eine gewisse Zeit ein langer und dünner Kohlenstab in das Bad so eingeführt, daß er zugleich den Boden und die Anode berührte. Dieser Stab diente also als Kohlenwiderstand. Nach $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde derartiger Erwärmung verlief die Elektrolyse während 2– $2\frac{1}{2}$ Stunden ganz normal; die Temperatur des Bades betrug 960°. Der Zusatz von Al_2O_3 wurde nicht reguliert und war erheblich. Nach Ablauf der angegebenen Zeit trat der Anodeneffekt von neuem auf. Dieser Versuch zeigt wiederum, daß der Anodeneffekt selbst bei erheblichem Gesamtgehalt an Al_2O_3 auftreten kann. Elektrolysiert man konzentrierte Tonerdelösungen längere Zeit mit hohen Stromdichten, so nimmt die Konzentration

¹ *Ann. d. Chem.* 302 (1902), 237.

des Al_2O_3 an der Anode immer mehr zu und erreicht die Grenzlöslichkeit von Tonerde in Kryolith. Da nun die der Anode nahe liegenden Schichten des Elektrolyten unter den ungünstigsten Bedingungen hinsichtlich der Temperatur (Abkühlung an der Oberfläche, Wärmeleitung der Anode) sich befinden, so wird die gesättigte Tonerdelösung sehr zähe, hört, auf die Anode zu benetzen und erstarrt in der Nähe der Badoberfläche zu einer festen Kruste. Der Badwiderstand steigt und es tritt Funkenentladung auf. Das beste Mittel die Elektrolyse weiter in richtigem Gange zu halten ist: Umrühren des Elektrolyten, Zerschlagen der Kruste, Hin- und Herbewegen der Anode, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Tonerde im Bade erzielt wird.¹ Nach dem oben angedeuteten Gesichtspunkte wird das Auftreten des Anodeneffektes um so häufiger sein, je günstiger die Bedingungen zur Anreicherung des Al_2O_3 an der Anode sind. Setzen wir zum Elektrolyten Aluminat oder Tonerde mit einer großen Menge Fluornatrium hinzu, so haben wir diese Bedingungen herbeigeführt. Die weiter unten beschriebenen Elektrolysen des eutektischen Gemisches $\text{NaF} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ mit 15% Al_2O_3 können als vorzügliche Illustration des oben Gesagten dienen.

Für die vollständige Entscheidung der Frage nach dem Charakter des Anodeneffektes bei der Elektrolyse von Tonerdelösungen in Kryolith, wäre es nötig die Ionenüberführung und die Änderungen der Konzentration von Al_2O_3 an den Elektroden näher zu untersuchen. Allein diese Untersuchungen sind im vorliegenden Falle mit großen Schwierigkeiten verbunden. Ferner ist die Bildung von Al_2O_3 durch Oxydation des im Elektrolyten gelösten Aluminiummetalles von großem Einfluß auf die Änderung der Konzentration der Tonerde an der Anode.

Über die Löslichkeit des Aluminiums in Kryolith-Tonerdeschmelzen. Aluminium-Karbidbildung.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Substanzen ist auf die Erscheinung Rücksicht zunehmen, die von R. LORENZ beobachtet und von ihm als „Metallnebel“ bezeichnet wurde. Metallnebelbildung in den Schmelzen, Löslichkeit von Metallen in diesen und Verdampfung von Metallen aus den Schmelzen heraus sind die Hauptursachen der Strom-

---

¹ Eine gleichmäßige Verteilung der Tonerde im Kryolith wird auch durch zeitweiliges Einführen eines Kohlenwiderstandes erreicht. Vergleiche auch die von H. K. RICHARDSON empfohlenen Maßregeln; inzwischen „tap elektrode sharply“. *Metallurgical and chemical engineering* 9 (1911), 269.

verluste bei der Elektrolyse. Was auch die Natur des Metallnebels sein mag, so kann man für die Erklärung der Stromverluste bei der Elektrolyse die kontinuierliche Bildung dieses Nebels als eine Art Diffusion ansehen. Beim Erhitzen eines Metalles in seinem geschmolzenen Salze nimmt sein Gewicht mit der Zeit allmählich ab, indem es zum Teile verdampft, zum Teile sich an der Oberfläche der flüssigen Schmelze oxydiert. Unter Löslichkeit von Metallen in geschmolzenen Salzen versteht man die Menge des Metalles, die bei bestimmter Temperatur und in bedecktem Gefäße in die Schmelze übergeht. Beim Erhitzen von Schmelzen in offenen Gefäßen entstehen keine Gleichgewichtszustände, weil die Abnahme des Metallgewichts infolge der erwähnten Ursachen unbeschränkt ist.

Die üblichen Bestimmungen der „Löslichkeit“ in offenen Gefäßen können nur dann eine gewisse Bedeutung für die Erklärung der Stromverluste bei der Elektrolyse haben, wenn man die Versuche unter analogen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, Dimensionen der Apparate, der Zeit usw. ausführt. Bei dieser Bestimmungsweise erhält man aus dem Gewichtsverluste des Metalles nicht die wirkliche „Löslichkeit“, sondern Löslichkeit + Diffusion.

Die Bildung des Metallnebels scheint in engstem Zusammenhange mit der Dampfspannung der Metalle zu stehen. Mit genügender Annäherung läßt sich der Satz aussprechen, daß bei Metallen im allgemeinen von 200—300° unterhalb des Siedepunktes bei 1 Atmosphäre Druck, endliche und nicht unerhebliche Dampfspannungsbeträge auftreten. Je höher der Siedepunkt eines Metalles liegt, desto größer dürfen wir das Intervall der endlichen Dampfspannungen vor dem Siedepunkte ansetzen.¹ Nach einer Bestimmung von H. C. GREENWOOD liegt der Siedepunkt des Aluminiums bei Normaldruck in Wasserstoffatmosphäre bei etwa 1800°. ² Bei der Elektrolyse von Tonerdelösungen in Kryolith bei 900—1000° befindet sich das Metall um 800—900° unterhalb seiner Siedetemperatur; die Dampfspannung muß also unter diesen Bedingungen unerheblich sein.

Die folgenden Versuche hatten den Zweck, den Gewichtsverlust an metallischem Aluminium zu bestimmen, wenn man es in verschiedenen geschmolzenen Kryolith-Tonerdegemischen erhitzt. In einem Kohletiegel von denselben Dimensionen, wie bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung, wurden 150 g eines entsprechenden

¹ R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze. II, S. 78—80.

² *Proc. Roy. Soc. London*, Ser. A, 82, 396—408.

Gemisches im Kryptolofen geschmolzen. Die Tiegel wurden entweder mit Asbest umwickelt oder direkt in Kryptol segestellt. Als das Gemisch geschmolzen war, wurden 8–9 g Aluminium in den Tiegel eingetragen. Während der ersten 5 Minuten wurde das Ganze 2–3 mal mit einem Kohlenspatel durchgerührt; nach 5 Minuten ruhigen Stehens wurde mit Hilfe eines Eisenlöffels eine Probe genommen und in einen Stahlmörser gegossen. Der Tiegel wurde aus dem Ofen genommen und erkaltete an der Luft.

Bei diesen Versuchen ließ sich folgendes beobachten: Nachdem das Gemisch vollständig geschmolzen war, war es vollkommen durchsichtig. Als aber zu der Schmelze metallisches Aluminium zugesetzt wurde, begann sie sich zu trüben, und es ließ sich eine stärkere Dampfentwicklung an der Oberfläche wahrnehmen. Dieses Trübe von weißlicher Farbe verschwindet nicht während der ganzen Zeit des Versuches. Das zugesetzte Aluminium sank sofort zu Boden, während an der Oberfläche keine erheblichen Mengen verbrannten. Beim Eingießen der genommenen Probe in den Stahlmörser vor dem vollständigen Erstarren versprühte brennendes Aluminium. Beim Erkalten des Tiegels an der Luft trat nach einer gewissen Zeit ebenfalls Entzündung der Metallpartikelchen ein. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Gemisch:	Temp. in °:	Verlust an Al in g:
Chiolith mit 7.5% Al_2O_3	1000	1.157
Kryolith mit 15% Al_2O_3	1100	1.304
Eutekt. $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ mit 15% Al_2O_3	1050	1.733

Mit Kryolith wurden drei Versuche angestellt: Zwei unter gleichen Bedingungen mit Ausnahme des Rührens, der dritte bei längerem Verbleiben im Ofen und bei Anwendung einer größeren Menge des Gemisches (170 g). Es ergab sich:

	Zeit:	Temp. in °:	Verlust an Al in g:
Ohne zu Rühren	10 Minuten	1150	1.209
Mit Rühren	10 „	1100	1.304
Mit Rühren	17 „	nicht gemessen	2.249

Die erkalteten und zerriebenen Proben erwiesen sich unter dem Mikroskop als homogen; Metallpartikelchen waren nicht zu sehen. Die Kryolith- und Chiolithproben waren fast weiß (ein wenig grau), die des Eutektikums grau. Alle Proben hatten einen Geruch, wie er dem Karbid eigen ist. Beim Übergießen mit verdünnter Natronlauge entwickelten sich Gasblasen; bei Siedehitze ist die Gas-

entwicklung erheblicher. Beim eutektischen Gemische war die Gasentwicklung bedeutend stärker als bei den zwei anderen.

Diese Versuche können zwar keine große Genauigkeit beanspruchen, sie zeigen jedoch, daß die Stromverluste bei der Gewinnung des Aluminiums infolge seiner „Löslichkeit“ sehr beträchtlich sein können.

In den erkalteten Tiegeln befand sich das Metall als Klumpen am Boden und haftete entweder direkt an der Kohle oder war

Fig. 5.

von dieser durch eine feine Schicht der erkalteten Schmelze getrennt. Eine ganz andere Verteilung des Metalles tritt ein, wenn man den Tiegel langsam im Ofen erkalten läßt. Bei langsamer ruhiger Erkaltung bleibt die Schmelze im Inneren längere Zeit flüssig und nachher halbflüssig; das Verhältnis der spezifischen Gewichte kann sich etwas ändern. Im Inneren der Schmelze bilden sich Hohlräume, die mit kristallinen Anhäufungen gefüllt sind. In der schon erstarrten Schmelze vollzieht sich unter Volumänderung der Zerfall fester Lösungen und die Umwandlung des Kryoliths. Aus diesem Grunde kann die Verteilung des Metalles in der festgewordenen Schmelze kein genaues Bild von der Verteilung

im geschmolzenen Elektrolyten geben.¹ Das beigefügte Photograph Fig. 5 gibt in natürlicher Größe das Bild der Verteilung des Metalles in einer langsam erkalteten Schmelze wieder. Es ist in einzelne Kügelchen verteilt; einige von diesen sind ziemlich weit vom Boden entfernt; annähernd im Mittelpunkte der Photographie ist Hohlraum zu sehen, gefüllt mit großen durchsichtigen Kristallen. Die Photographie ist von einer Kryolith-Tonerdeschmelze aufgenommen.

Bei den vorliegenden Versuchen haben wir Kohletiegel der Firma Conradty in Nürnberg benutzt. Wir fanden einen wesentlichen Unterschied im Verhalten zu Kohle zwischen Kryolith- und Chiolittonerdegemischen einerseits und eutektischen Gemischen andererseits. Erstere können mehrere Stunden in geschmolzenem Zustande in den Tiegeln verweilen, ohne sie zu beschädigen. Beim Erkalten dieser Schmelzen bleiben die Tiegel ganz und weisen keine Risse auf. Das eutektische Tonerdegemisch hingegen greift sehr stark den Kohletiegel an. Schon nach 20—30 Minuten sinkt das Niveau der Flüssigkeit im Tiegel infolge Aufsaugens durch die Tiegelmasse, und die Tiegelränder beginnen abzubröckeln; beim Erkalten zeigen sich Risse in den Tiegeln. Dieses Angreifen der Kohle läßt sich auf die Bildung eines Aluminats in dieser Schmelze zurückführen.

In einem der Tiegel von etwas kleinerer Dimension wurde zum Gemisch Kryolith-Tonerde eine beträchtliche Menge Aluminium zugesetzt und längere Zeit im Kryptolofen stehen gelassen. Nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels zeigte sich, daß zwischen dem Metallklumpen und dem Boden des Tiegels eine Schicht von Aluminiumkarbid sich befand. Die Bildung eines Aluminiumkarbids bei der Elektrolyse von Kryolith-Tonerdelösungen ist eine längst bekannte Tatsache. Sie wurde unter anderen von HABER und GEIPERT² beobachtet. HABER war zuerst der Ansicht, daß dieses Karbid nur durch die Einwirkung des Lichtbogens während des Einschmelzens des Elektrolyten sich gebildet hätte. Er kam aber zu einer anderen Meinung als er beobachtete, daß die Metallkügelchen, die sich während der Elektrolyse an den Tiegelwänden gebildet hatten, ebenfalls mit Karbidhäutchen bedeckt waren. Nach HABER ist das Entstehen dieses Karbidhäutchens an der Kathode für die Gewinnung reinen kohlenstoffarmen Aluminiums von großem Nutzen. Jedenfalls könnte man die Bildung des Aluminiumkarbids, wenn nicht der

¹ Vgl. z. B. die Angabe von HABER, daß das Metall während der Elektrolyse die Kathode nicht benetzt. *Z. f. Elektrochem.* 8 (1901—02), 610.

² l. c.

Einwirkung des Lichtbogens, so doch einer spezifischen Einwirkung des Stromes zuschreiben. Man könnte noch die Annahme machen, daß die Bildung des Aluminiumkarbids durch die Entladung des Kations begünstigt wird. Unsere Versuche ergeben jedoch, daß diese Erscheinung mit einer spezifischen Wirkung des Stroms nichts zu tun hat. Wenn sich metallisches Aluminium unter dem geschmolzenen Elektrolyten bei 1000—1100° mit Kohle in Berührung befindet, so sind hierdurch alle Bedingungen zur Bildung eines Karbids gegeben.

Karbidhäutchen auf dem Metall haben wir in allen Aluminium-löslichkeitsbestimmungen beobachtet.

Beim Einschmelzen der Kryolith-Tonerdegemische in Kohle-tiegeln treten sehr häufig gelbe Flämmchen auf. Diese Erscheinung kann nicht von Aluminiumpartikelchen herrühren, weil dieses Metall mit weißer Flamme verbrennt. Ferner ließen sich diese Flämmchen auch vor dem Eintragen des Metalles in die Schmelze beobachten. Es ist daher möglich, daß bei der betreffenden Temperatur und unter den Versuchsbedingungen folgende Reaktion stattfindet:

eine Reaktion, die von P. ASKENASY und A. LEBEDEFF bei den Versuchen über die Reduktion von Tonerde mit Kohle im elektrischen Ofen nachgewiesen worden ist.¹ Vielleicht stehen die früheren Beobachtungen von HAMPE und DIEHL² über die Einwirkung geschmolzenen Kryoliths auf Aluminium hiermit in Zusammenhang.

Die Versuche mit Elektrolyse.

Unter Verwertung einiger Beobachtungen, die wir im Winter 1911 bei nicht ganz gelungenen elektrolytischen Versuchen gemacht hatten und namentlich unter Zugrundelegung der Schlußfolgerungen, zu denen wir beim Studium der vorliegenden Frage gelangt waren, hielten wir es für nötig, weitere ergänzende Versuche bei veränderter Anordnung anzustellen. Für einen rationellen kontinuierlichen Verlauf der Elektrolyse müssen folgende Bedingungen eingehalten werden:

1. Die Anwendung eines möglichst leicht schmelzbaren Elektrolyten;

---

¹ Über diese interessanten Versuche, siehe *Z. f. El.* 559. Dort findet man eine ausführliche Literaturübersicht über Aluminiumkarbid; über die Bildung eines Karbids bei der Elektrolyse wird nichts gesagt.

² *Chemiker-Zeitung* 13 (1889), 1. 162.

2. Verhütung starker Überhitzung und gleichzeitiger Schutz des Ofens vor Abkühlung;
3. Häufiger und gleichmäßiger Zusatz der Tonerde;
4. Erhaltung einer gleichmäßigen Konzentration des Elektrolyten an Tonerde, z. B. durch Rühren.

Wir wählten für unsere Versuche folgende drei Lösungsmittel: Reinen Kryolith, Chiolith und das eutektische Gemisch $\text{NaF} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$.

Fig. 6.

Aus den Gemischen Kryolith— AlF_3 wählten wir Chiolith, weil er eine sozusagen mittlere Stellung einnimmt zwischen Kryolith und Eutektikum, welches bis 685° schmilzt. Letzteres schien uns nicht ganz geeignet zu sein, da es nur geringe Mengen von Al_2O_3 zu lösen vermag. Chiolith dagegen löst über 10% Tonerde auf. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, was für ein vorzügliches Mittel zur Erniedrigung der Badtemperatur Fluoraluminium ist. Ein Blick auf das Diagramm zeigt, wie steil die Temperaturkurve von Chiolith bis zu dem Umwandlungspunkt abfällt: eine Änderung der Zusammensetzung um nur $2\frac{1}{2}\%$ AlF_3 verursacht eine Temperaturerniedrigung von 130° .

Zur Elektrolyse wurde folgender Kohlenofen (Fig. 6) konstruiert. Der innere Raum von 25 cm im Quadrat und 20 cm Höhe war mit Kohlenplatten bekleidet und diese mit dünnen Graphitplatten „Acheson“ belegt. Auf dem Boden befand sich eine Kohlenplatte von 7 cm Dicke, in welche eine Graphitplatte eingesetzt war. Das Bad selbst bestand also aus einem Graphittiegel von 15 cm im Quadrat und 12 cm Tiefe. Eine Kohlenanode von 7 cm Durchmesser (C. Conradty in Nürnberg) wurde an einem Stativ mittels Klammer so befestigt, daß man sie bequem regulieren konnte. Das Kathodenkabel war direkt an die Ofenwand angeschraubt. Die seitliche Oberfläche des Ofens war mit dickem Asbest umhüllt.

Den Strom lieferte eine Dynamomaschine mit gesonderter Erregung, die durch Kabel direkt, ohne Zwischenschaltung eines Widerstandes, mit den Elektroden verbunden war. Bei den angegebenen Dimensionen des Ofens mußten 200 Amp. angewandt werden. Obwohl der Ofen sehr nahe der Maschine und des Schaltbretts stand, wurde ein besonderes Amperemeter in den Stromkreis eingeschaltet. Beim Voltmeter war die eine Zuleitung am Boden des Ofens befestigt, die andere wurde in einen in der Anode 5 bis 6 cm über der Oberfläche des Elektrolyten gebohrten Kanal eingeführt. Als Material für die Elektrolyse dienten: fein gepulverter natürlicher Kryolith, reines Natriumfluorid, Aluminiumfluorid und technische Tonerde. Aluminiumfluorid (Hydrat) wurde vorher ausgeglüht und die dabei auftretende Tonerde in Betracht genommen. Die Materialien wurden gut durchgemischt und sodann in den Ofen zum Schmelzen eingetragen. Die Gesamtmenge des Gemisches in jedem Ofen betrug 5 kg. In geschmolzenem Zustande befanden sich, als die Arbeit im Gange war, etwa $3\frac{1}{2}$ —4 kg. Das Schmelzen wurde mit Hilfe einer zwischen den Elektroden eingeklemmten Widerstandskohle von $6\frac{1}{2}$ cm Länge und 1 cm Durchmesser bewirkt. Bei einem Strom von 180 Amp. und 8 Volt vollzog sich der Schmelzprozeß in $1-1\frac{1}{4}$ Stunden. Nachdem eine genügende Menge des Elektrolyten geschmolzen war, wurde die Widerstandskohle herausgenommen und die Elektrolyse begann, wobei die Spannung sofort auf 16 Volt anstieg. Beim Einsenken der Anode fiel die Spannung allmählich auf 10 Volt und blieb bei diesem Werte ziemlich konstant stehen. Die mittlere Entfernung zwischen den Elektroden betrug 5—6 cm. Bei sämtlichen Versuchen war die Stromstärke 200 Amp. und die Anodenstromdichte etwa 5 Amp. pro 1 qcm. Es ist jedoch zu bemerken, daß diese einfache Be-

rechnung der Stromdichte nicht ganz richtig ist. In dem Ofen von der oben beschriebenen Konstruktion reichte der geschmolzene Elektrolyt bis zu den seitlichen Wänden; nur an den Ecken war er erstarrt. Die Stromlinien verlaufen daher nicht nur in vertikaler, sondern auch in horizontaler Richtung. Da nun die Anode durchschnittlich 2—3 cm weit eingetaucht war, so betrug ihre Stromdichte nicht 5 Amp., sondern $3\frac{1}{3}$ —4 Amp. pro 1 qcm.

Die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen für die Stromstärke und die Spannung charakterisieren die einzelnen Momente der Versuche. Im allgemeinen wurden sowohl das Amperemeter wie auch das Voltmeter ununterbrochen beobachtet. Die Schwankungen der Stromstärke von 180—210 Ampère wurden bei der Bestimmung der Stromausbeute in Betracht genommen. Ferner wurden die Temperaturen und die Polarisationsspannung gemessen. Bei der Temperaturmessung hatten wir große Schwierigkeiten in der Wahl geeigneter Schutzröhren für das Thermoelement. Bei dem geringen Umfang des Bades würde eine Eisenröhre die Schmelze bedeutend abkühlen, so daß das Thermoelement nicht rasch die entsprechende Temperatur annehmen konnte. Ein Kohlenrohr muß ziemlich dickwandig sein, und da es längere Zeit im Bade verweilen muß, so schmilzt es an der Kruste an und bröckelt leicht ab. Wir verfahren daher in folgender Weise. Das Thermoelement wurde in eine Porzellanröhre eingeführt, welche man sodann auf einem Brenner bis auf 800—850° erhitzte, und wurde darauf ins Bad gebracht; in dieser Weise nahm es sofort die Temperatur der Schmelze an. Für diese kurze Zeit konnte die Röhre der Einwirkung der Fluorverbindungen widerstehen; für die folgende Messung war sie schon nicht mehr zu gebrauchen. Zur Messung der Polarisation wurde der Strom auf eine kurze Zeit unterbrochen und sofort ein genaues Voltmeter eingeschaltet. Trotz des geringen inneren Widerstandes — 92 Ohm — zeigte das Voltmeter eine konstante Polarisation während einiger Sekunden.

Weiter unten ist jeder Versuch für sich charakterisiert. Es ist noch hinzuzufügen, daß die Elektrolyse der Lösungen von Tonerde in Kryolith oder Chiolith erstaunlich gleichmäßig verläuft. Man muß nur regelmäßig Tonerde zusetzen und die auf der Oberfläche gebildete Kruste von Zeit zu Zeit zerschlagen, sowie mitunter den Elektrolyten gut durchrühren. Letzteres findet von selbst statt, während man Tonerde oder bisweilen Kryolith (oder Chiolith) einträgt. Den Strom zu regulieren ist nicht so nötig. Der Zusatz von

Tabelle 4.

Elektrolyt	Zeit	Spannung	Stromstärke	Temp.	Polarisation	Besondere Beobachtungen
I. Kryolith mit 15 % Tonerde	9	—	—	—	—	Beginn der Elektrolyse
	10	11	200	960	1.6	Um 12 $\frac{1}{2}$ Uhr wurde die Kruste durchstoßen
	11 $\frac{1}{2}$	9	185	—	—	Der Elektrolyt wurde lichter, an der Anode verschwindet das Feuer. Der Elektrolyt wird aus dem Ofen geschleudert
	12 $\frac{1}{4}$	10.4	200	945	—	Ende der Elektrolyse
	12 $\frac{3}{4}$	9.6	190	—	—	
II. Chiolith mit 7 $\frac{1}{2}$ % Tonerde	1	—	—	—	—	
	9	—	—	935	1.6	Beginn der Elektrolyse
	11	11.5	200	—	—	
	11 $\frac{1}{2}$	10	180	—	—	
	12	11.2	200	920	1.6	
Ausbeute an Metall 66.7 %	1	—	—	—	—	Ende der Elektrolyse
III. Eutektikum mit 15 % Tonerde	8 $\frac{1}{2}$	12.5	200	—	—	Beginn der Elektrolyse
	8 $\frac{3}{4}$	13.4	200	950	1.6	
	9 $\frac{1}{4}$	8.5	180	—	—	
	9 $\frac{1}{2}$	11.5	200	—	—	
	11	9	200	930	1.2	Die Masse wird fest
Ausbeute an Metall 40 %	11 $\frac{1}{2}$	—	—	—	—	Funkenentladung
	12	7 $\frac{1}{2}$	190	—	—	Die Anode gehoben
	12 $\frac{1}{2}$	9	215	—	1	Funkenentladung
	1	—	—	—	—	Ende der Elektrolyse

Tonerde wurde bei allen Versuchen auf 60 % Metallausbeute berechnet.

Zur Bestimmung der Ausbeute an Metall wurde der Ofen nach Ausschalten des Stromes erkalten gelassen. Die erstarrte Schmelze ließ sich direkt aus dem Ofen entfernen, indem man letzteren umkippt; mitunter mußte sie vorher im Ofen zerstoßen werden. Nachdem die großen Klumpen abgesondert waren, wurde die Masse zu Pulver zerrieben und daraus die kleinen Metallkugeln ausgelesen.

Wir wollen jetzt einige ergänzende Beobachtungen zur Charakterisierung der Versuche mit den angewandten Elektrolyten anführen.

I. Es wurde zur Elektrolyse ein Gemisch von der niedrigsten Schmelztemperatur (935°) genommen; wie wir sehen, ist eine verhältnismäßig geringe Überhitzung um 25° vollkommen ausreichend für den normalen Verlauf der Elektrolyse. Tonerde wurde in kleinen Portionen periodisch zugesetzt; in 4 Stunden wurden im ganzen

320 g Al_2O_3 eingetragen. Die theoretische Ausbeute an Metall bei 800 Amperestunden beträgt 270 g; erhalten wurden 180 g, d. i. 66.7%. 170 g, d. h. 94.5% der Gesamtmenge befand sich am Boden des Ofens in einem Klumpen, der das Aussehen einer umgestürzten Zwiebel hatte. Da die Menge der zugesetzten Tonerde auf 60% Ausbeute berechnet war, so konnte die Änderung der Al_2O_3 -Konzentration im Elektrolyten nicht erheblich sein; in der Tat änderte sie sich von 15% auf 14%. Die Spannung betrug während der ganzen Dauer des Versuches durchschnittlich 10 Volt. Die zum Schluß des Versuches beobachtete Verdichtung der Schmelze in der Nähe der Anode und das Herausschleudern eines Teils des Elektrolyten aus dem Ofen lassen sich wohl durch eine stattgefundene geringe Abkühlung erklären. Durch Umrühren und Al_2O_3 -Zugeben wurde alles in Ordnung gebracht.

II. Die Darstellung des Chiolithgemisches wurde bereits erwähnt. Dem Zahlenmaterial der Tabelle sind nur einige Bemerkungen hinzuzufügen. Zunächst fällt hier die etwas erhöhte Spannung auf, die im Mittel 11 Volt betrug. Dieser Umstand steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der niedrigen Konzentration der Tonerde — $7\frac{1}{2}\%$ — im Elektrolyten, wodurch auch die erhebliche Überhitzung sich erklären läßt. Durch Erhöhung der Konzentration von Al_2O_3 auf 10% gelänge es die Sache zu verbessern. Interessant ist es jedoch, daß trotz des unerheblichen Gehalts — $7\frac{1}{2}\%$ — an Tonerde, die Elektrolyse ganz normal verläuft.¹ Die Gesamtmenge der während 4 Stunden zugesetzten Tonerde — 320 g — hatte keinen Einfluß auf die Konzentration, denn die Ausbeute an Metall war sehr nahe der erwarteten (60%). Theoretisch entsprechen 800 Amperestunden 270 g; erhalten wurden 165 g Aluminium, d. h. 61.1%. 153 g, also 92.7% der Gesamtmenge, befand sich auch hier am Boden des Ofens als Klumpen ähnlicher Form wie beim Kryolith.

Bei den Versuchen I und II dauerte die Elektrolyse je 4 Stunden; aus ihrem ganzen Verlauf ergab sich jedoch, daß sie noch länger fortgesetzt werden konnten: der Zustand der Anode gestattete dies. Bei den Versuchen im Laboratorium wird die Elektrolyse als beendet angesehen, sobald eine Änderung in der Form der Anode eintritt: die Kohle brennt deutlich ab, wird zum Teil mechanisch

¹ Beim Kryolith gingen wir von Gemischen mit 15% Al_2O_3 aus, weil diese den niedrigsten Schmelzpunkt besitzen; es ist vielleicht zweckmäßiger Lösungen mit einer geringeren Konzentration, z. B. 10% Al_2O_3 anwenden. Der Unterschied im Schmelzpunkt ist hierbei unerheblich.

zerstört und am Ende merklich zugespitzt. Die Versuche mit Kryolith und Chiolith verliefen so stabil und entsprachen so gut unseren Schlußfolgerungen, daß eine Wiederholung derselben uns völlig überflüssig erschien.

III. Ein Blick auf Tabelle 4 zeigt, daß es sich bei der Elektrolyse einer Lösung von Tonerde in dem eutektischen Gemische $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ um ganz andere Bedingungen handelt, als wie bei den Versuchen I und II. Der Versuch wurde dreimal wiederholt und jedesmal traten dieselben Erscheinungen auf. In Tabelle 4 sind die Beobachtungen angeführt, die sich auf den letzten Versuch beziehen, der $4\frac{1}{2}$ Stunden dauerte. Das Schmelzen erfolgt leicht; bei Beginn der Elektrolyse war nichts Anormales zu beobachten; erst nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden stieg die Viskosität des Bades merklich. Ferner ließ sich eine Abnahme und sogar ein Auslöschen der Flämmchen in der Nähe der Anode beobachten; die Spannung sank bei bleibender Stromstärke. Beim Heben der Anode erfolgte eine Funkenentladung. Dies wiederholte sich fast jede halbe Stunde. Die Messung der Temperatur ergab, daß die Überhitzung beim Gehalt der Lösung von 15% Al_2O_3 hier ziemlich erheblich war. Selbst wenn man den Überschuß an Tonerde (der Zusatz wurde auf 60% Metallausbeute berechnet) zuzieht und die Konzentration auf 18% schätzt (Schmelzpunkt 880°), so würde die Überhitzung 50 — 60° betragen. Man darf wohl annehmen, daß die Verdichtung der Masse mit einer besonderen Eigenschaft des Elektrolyten im Zusammenhang steht und von der erhöhten Konzentration der Tonerde an der Anode abhängig ist. Ein Durchrühren des Elektrolyten war hier besonders erforderlich. In der Tat mußten wir bei diesen Versuchen die Anode fortwährend bewegen lassen; nur so gelang es uns, die Elektrolyse durchzuführen. Die Stromstärke änderte sich von 175—240 Amp. Beim Auftreten der Funkenentladung stieg die Spannung bis 20—25 Volt. Die Beseitigung dieser Erscheinung gelingt sehr leicht. Man senkt eine Zeit lang die Anode, rührt tüchtig den Elektrolyten um und hebt, sobald die Spannung sinkt, die Anode wieder hoch. Nach 2—3 Minuten ist alles in Ordnung. Bei diesen Versuchen machte sich die Tendenz zur Erniedrigung der Badspannung und der damit verbundenen Abnahme der Temperatur und Zunahme der Viskosität des Elektrolyten bemerkbar. Das wenig günstige Verhältnis der spezifischen Gewichte des geschmolzenen Metalles und des Elektrolyten, die besonders durch die Bewegung der Anode hervorruft die Verteilung des Metalles im ganzen Bade

ferner die größere Löslichkeit des Aluminiums in diesen Gemischen, lassen das Sinken des Potentials der unter solchen Bedingungen an der Anode auftretenden Depolarisation erklären. Das bei dieser Elektrolyse beobachtete starke Zerfressen der Kohlebekleidung des Ofens bewirkt eine Erneuerung der Kathodenoberfläche und begünstigt somit die Karbidbildung.

Die Ausbeute an Metall war naturgemäß nicht hoch; bei drei Versuchen erhielten wir 35.9%, 41%, 40%. Die Verteilungsweise des Metalles in der erstarrten Schmelze ist ebenfalls sehr charakteristisch. Das Metall war hier nicht an einer Stelle konzentriert, wie beim Kryolith und Chiolith, sondern es war in einige Klumpen und in große Mengen feiner Kügelchen verteilt, die weit von der Kathode entfernt waren. Die an der Kathode anliegenden Schichten der Schmelze waren durch die eingeschlossenen feinen Aluminiumpartikelchen grau gefärbt. Beim Benetzen der Schmelze mit Wasser konnte man eine Gasentwicklung und Kohlenwasserstoffgeruch wahrnehmen. Man kann vielleicht die Einwendung machen, daß diese Verteilung des Metalles in der Schmelze auf die Bewegung der Anode und das Rühren des Elektrolyten zurückzuführen wäre. Diese Einwendung mag gewissermaßen berechtigt sein. Tatsache aber ist, daß ohne Rühren und ohne fortwährende Bewegung der Anode das Arbeiten mit diesem Elektrolyten unmöglich ist. Um die Möglichkeit zu haben, ununterbrochen zu arbeiten, ist man gezwungen, sich mit einer geringeren Stromausbeute zu begnügen. Was das Rühren des Elektrolyten, insbesondere mit Hilfe rotierender Anoden, anbetrifft, so ist die Technik schon längst dieser Frage begegnet. Als Beispiel wollen wir auf ein Patent hinweisen, das mit dem Namen eines so hervorragenden Spezialisten wie M. KILIANI verbunden ist. In dem D. R. P. Nr. 50508 (1889) ist gesagt: „Um bei der Elektrolyse feuerflüssiger Körper die Oberfläche der Schmelze vor dem Einfrieren zu schützen und die aufgegebenen festen Zuschläge in der Schmelze zu verteilen, soll wenigstens eine von beiden Elektroden dauernd bewegt werden, z. B. kann die senkrecht von oben in das Bad tauchende positive Elektrode an einer rotierenden Spindel befestigt sein, die durch Zahntrieb unabhängig von ihrer Rotation höher oder tiefer gestellt wird.“

Wir sind der Ansicht, daß das Verfahren des Rührens des Elektrolyten bei der Elektrolyse von Kryolith-Tonerdelösungen durchaus nicht so unzweckmäßig ist, wie es auf den ersten Blick scheinen

kann; irgendwelche technische Schwierigkeiten bei der Einrichtung rotierender Anoden sind wohl kaum vorhanden.

Einige Betrachtungen technischen Charakters.

Die Versuche über die Elektrolyse der Lösungen von Tonerde im eutektischen Gemische aus Kryolith und Fluornatrium beweisen unzweifelhaft, daß dieser Elektrolyt, trotz seines bedeutend niedrigeren Schmelzpunktes als der des Kryolith, für die Gewinnung des Aluminiums sehr wenig geeignet ist. Die Konzentrationserhöhung der Tonerde an der Anode erteilt dieser Schmelze eine erhebliche Viskosität und erfordert ununterbrochenes Rühren des Elektrolyten. Das ungünstige Verhältnis zwischen den spezifischen Gewichten der Schmelze und des Metalles und die erhebliche Löslichkeit des letzteren verursachen eine starke Anodendepolarisation und eine wenig hohe Ausbeute an Metall. Ferner werden die Anoden und die Kohleauskleidung des Ofens durch das entstehende Aluminat sehr stark angegriffen. Dies zeigte sich beim Beginn unserer Versuche, als wir die Elektrolyse in einem Ofen ohne Graphitfütterung ausführten. Nach einem einzigen Versuche waren die Kohleplatten (von der oben erwähnten Firma) fast ganz zerstört. Dieser Umstand veranlaßte uns Graphitfutter anzuwenden.

Bei der Durchsicht der Patentliteratur fanden wir keine Hinweise auf die Verwendung des Fluornatriums als Zusatz zu Kryolith. Indessen sind Vorschläge gemacht worden, Gemische aus AlF_3 , Al_2O_3 und Na_2CO_3 zur Elektrolyse anzuwenden (z. B. D. R. P. Nr. 62851 aus dem Jahre 1891). Freilich wird man auch in diesem Falle infolge der Bildung von Fluornatrium und Aluminat auf dieselben Schwierigkeiten stoßen.

Analogen Erscheinungen wird man höchstwahrscheinlich auch bei Zugabe anderer Alkalifluoride begegnen. Mit diesen Zugaben (KF, LiF) bezweckt man, den Schmelzpunkt des Elektrolyten zu erniedrigen, mitunter auch das spezifische Gewicht der Flüssigkeit zu verringern. Denselben Zweck — die Erniedrigung des Schmelzpunktes — verfolgt auch die häufig empfohlene Zugabe von NaCl. Letzteres Verfahren halten wir nicht für zweckmäßig. Die Gegenwart von Kochsalz im Elektrolyten wird ein Verdampfen des leicht flüchtigen AlCl_3 sowie eine Entwicklung von Chlor herbeiführen. Das beste Mittel zur Erniedrigung des Schmelzpunktes des Elektrolyten und zur Verringerung seines spezifischen Gewichtes ist Aluminiumfluorid. Dieser Körper, in großen Mengen zum Kryolith zu-

gesetzt, verringert auch das spezifische Gewicht der flüssigen Schmelze.

So führt F. FLUSIN folgende Daten an:¹

	spez. Gew., fest:	spez. Gew., flüssig:
Aluminium	2.66	2.54
Kryolith, gesättigt mit Al_2O_3 . . .	2.90	2.35
Kryolith (1 Mol.) + Al_2F_6 (2 Mol.), gesättigt mit Al_2O_3	2.98	2.14

Leider konnten wir wegen Mangels an einem geeigneten Apparat nicht die spezifischen Gewichte der verschiedenen Gemische bestimmen. Die angeführten Zahlen sind nicht Vertrauen erweckend: Ein Gemisch wie das obige (1 Mol. Na_3AlF_6 + 2 Mol. Al_2F_6) ist überhaupt nicht darstellbar.

Die günstige Wirkung überschüssigen Aluminiumfluorids ist in der Technik längst anerkannt; das ist ja auch der Grund, weshalb man in neuerer Zeit nicht reinen natürlichen Kryolith, sondern künstlichen verwendet. Letzteres Produkt hat keine bestimmte Zusammensetzung, es enthält jedenfalls mehr AlF_3 , als der natürliche Kryolith.² Als wesentlicher Nachteil dieser aluminiumfluoridreichen Gemische wird die erhebliche Flüchtigkeit des AlF_3 angesehen. Allerdings verteuert dies die Produktion und bietet außerdem Unannehmlichkeit hygienischer Natur. Wenn im Betriebe keine großen Überhitzungen vorkommen, dann lassen sich diese Nachteile, wenn nicht vollständig beseitigen, so doch in hohem Maße herabsetzen.³

Aus den Resultaten, die wir bei der Elektrolyse der Tonerde-lösungen in Kryolith und Chiolith gewonnen haben, geht in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Forscher⁴ hervor, daß die Erzielung von 60—70% Metallausbeute durchaus möglich ist.

¹ In der oben zitierten Abhandlung.

² Über Zusammensetzung des künstlichen Kryoliths siehe die oben zitierte Arbeit von HABER und GEIPERT.

³ Was die physiologische Wirkung der Fluorverbindungen betrifft, so können wir eine starke Reizung der Augen konstatieren. Diese haben wir bei den Darstellungsversuchen des AlF_3 und bei der Untersuchung der Kryolith-Tonerdegemische an uns erfahren, da hierbei Bedingungen für das Verdampfen der Fluorverbindungen sehr günstig sind. Die Schleimhaut entzündet sich sehr stark. Wir mußten eine zeitlang die Arbeit unterbrechen. In der ersten Zeit nahm der Entzündungszustand nach dem Schlafen zu. Die Augen konnten das Tageslicht nicht vertragen. Es ließ sich eine gewisse Schwächung des Sehvermögens beobachten.

⁴ NEUMANN und OLSEN in der zitierten Arbeit; siehe auch H. K. RICHARDSON.

Offenbar sind wir hier an die Grenze gelangt, die durch die „Löslichkeit“ des Metalles und die damit verbundenen Stromverluste gegeben ist. Der Verlust durch die „Löslichkeit“ ist freilich bei den kurz dauernden Elektrolysen, wie sie im Laboratorium ausgeführt werden, viel ungünstiger als im Großbetriebe. J. W. RICHARDS¹ gibt für die technische Norm 75—80% an. Man könnte annehmen, daß man die Stromausbeute vergrößern kann, wenn man bei niedrigeren Temperaturen arbeitet. Indessen wirkt eine beträchtliche Temperaturerniedrigung sehr ungünstig auf die Herabsetzung des spezifischen Gewichtes, wie es sich aus den oben beschriebenen Versuchen deuten läßt.²

Was die Spannung betrifft, so unterscheidet sich ihr Mittelwert (9—10 Volt) bei unseren Versuchen sehr wenig von dem in der Technik, der 7—8 Volt beträgt. Bei einem Prozesse, bei dem nicht weniger als 75% der Energie auf Erhitzung verbraucht wird, sind die Arbeitsbedingungen in kleinen Laboratoriumsapparaten freilich nicht so günstig, wie in einem großen Betriebe.

Über die Verwendung von Calciumfluorid als Beimischung zum Elektrolysierbad.

Außer den Fluoralkalien und Chlornatrium wird zum Kryolith, um ihn leichter zu schmelzen, Fluorcalcium zugesetzt. Dadurch soll sich, nach Angaben mancher Autoren,³ das amerikanische Verfahren von dem europäischen unterscheiden.

FONZES-DIAKON⁴ z. B. charakterisiert so das amerikanische Verfahren: „Le bain employé de préférence est un fluorure double d'aluminium et de calcium; l'aluminie pure est ajoutée à de fréquents intervalles pour éviter de trop grandes variations du courant; l'aluminium, moins dense que le bain est puisé à la surface au moyen d'un siphon.“

Um zu sehen, inwiefern Gemische von CaF_2 und AlF_3 zur Elektrolyse sich eignen, untersuchten wir die Schmelzbarkeit dieses binären Systems. Die Versuche ergaben das Vorliegen eines Eutektikums bei 815—820°. Das eutektische Gemisch enthält etwa

¹ *Metallurgical and chemical engineering* 9 (1911), 269.

² Siehe auch die Notiz von J. W. RICHARDS, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 30 (1911), 590.

³ Siehe z. B. LODIN in der oben zitierten Arbeit.

⁴ *Traité de chimie minérale* publié sous la direction de H. MOISSAN 05.

37.5 Molprocente AlF_3 . Beginnend von 50 Molprozenten AlF_3 tritt auf den Abkühlungskurven ein Haltepunkt bei $880\text{--}885^\circ$ auf (Umwandlungspunkt; die wahrscheinliche Verbindung Calcium-Chiolith $5\text{CaF}_2 \cdot 6\text{AlF}_3$). Diese Gemische lassen sich sehr stark unterkühlen, wodurch die genaue Bestimmung der Temperatur des Kristallisationsbeginnes erschwert wird. Beim Schmelzen von Gemischen, deren Gehalt an AlF_3 60 Molprozenten nahe kommt, tritt eine erhebliche Verflüchtigung des Fluoraluminiums auf. Bei 60 Molprozenten AlF_3 liegt die Temperatur der beginnenden Kristallisation schon ziemlich hoch und zwar bei etwa 975° . Die wenigen ausgeführten Versuche gestatten zwar nicht ein vollständiges Schmelzdiagramm zu konstruieren, sie zeigen jedoch, daß CaF_2 und AlF_3 leicht schmelzbare Gemische zu bilden vermögen. Was die Löslichkeit der Tonerde in diesen Gemischen betrifft, so ist sie sehr unerheblich. Im Eutektikum lösen sich 5% Al_2O_3 nicht auf. Im Gemische mit 55 Molprozenten AlF_3 löst sich bei andauerndem Erhitzen etwa 5% Al_2O_3 auf; der Schmelzpunkt liegt bei 900° . Diese Gemische haben ein größeres spezifisches Gewicht als geschmolzenes Aluminium, welches daher auf der Oberfläche schwimmt. Diese Versuche führen zum Schlusse, daß Gemische aus Fluorcalcium und Fluoraluminium an sich für die Elektrolyse sehr wenig geeignet sind.

Um zu sehen, welche Wirkung eine Zugabe von CaF_2 zu Kryolithgemischen ausübt, bestimmten wir den Schmelzpunkt von Kryolith mit 10 und 20% CaF_2 . Ein Zusatz von 10% CaF_2 erniedrigt den Schmelzpunkt des Kryoliths auf 970° ; 20% CaF_2 auf 945° . Im letzteren Gemische lösten sich bei andauerndem Erhitzen 10% Al_2O_3 auf; Schmelzpunkt 920° . Im Gemische mit 10% CaF_2 lösen sich 10% Al_2O_3 leicht auf; Schmelzpunkt 910° . Dem spezifischen Gewichte nach sind diese Gemische etwas leichter als Aluminium; das Metall befindet sich am Boden des mit der Schmelze erkalteten Tiegels; an der Oberfläche der Schmelze jedoch, solange sie flüssig war, ließen sich häufige Verpuffungen des brennenden Aluminiums beobachten. Dies weist darauf hin, daß das Verhältnis der spezifischen Gewichte der Schmelze und des Metalles doch ungünstig ist und daß ferner die Löslichkeit des letzteren erheblich ist.

Freilich können in dem ternären Systeme NaF , CaF_2 , AlF_3 verschiedenartige Kombinationen vorhanden sein. Ein systematisches Studium dieses Systems gehört nicht zu unserer Aufgabe, um so mehr,

als die wenigen schon ausgeführten Versuche ergeben haben, daß man hierbei kaum irgendwelche für die Praxis brauchbaren Resultate gewinnen kann. Indessen haben wir uns der Vollständigkeit halber noch bei einem Gemische aufgehalten, welches nach Literaturangaben (LODIN) in Amerika und in einer französischen Fabrik Verwendung fand. Dieses Gemisch besteht aus:

36 %	. . . . .	Kryolith
44 „	. . . . .	Aluminiumfluorid
20 „	. . . . .	Fluorcalcium

und entspricht annähernd der molekularen Zusammensetzung:

Der Versuch zeigte, daß dieses Gemisch tatsächlich ein leicht schmelzbares ist, und zwar liegt sein Schmelzpunkt bei etwa 740°. Die Löslichkeit von Tonerde in demselben ist ziemlich gering (viel weniger als 10%). Allein hinsichtlich seines spezifischen Gewichtes und der Löslichkeit des Aluminiums ist dieses Gemisch für Elektrolyse ebenfalls wenig geeignet. Obwohl das Metall am Boden bleibt, tritt jedoch auf der Oberfläche genau so wie in dem oben angeführten Falle, häufiges Verpuffen des Aluminiums auf.

Auf Grund dieser Versuche können wir sagen, daß der Zusatz von Fluorcalcium zum Kryolith zwar den Schmelzpunkt erniedrigt, zugleich aber die Löslichkeit der Tonerde verringert; ferner wirkt er auf das spezifische Gewicht der Schmelzen und auf die Löslichkeit des Aluminiums ungünstig.

Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

Es wurde vom physikalisch-chemischen sowie vom technischen Standpunkte aus die Darstellung des Aluminiums durch Elektrolyse von Tonerdelösungen in Kryolithgemischen untersucht. Zu diesem Zwecke wurde die Schmelzkurve des binären Systems $\text{NaF}—\text{AlF}_3$ untersucht, wobei ein Verfahren zur Herstellung reinen wasserfreien Aluminiumfluorids in großen Kristallen ausgearbeitet worden ist.

Bei der Untersuchung dieses Systems ergab sich, daß Kryolith $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ bei 1000° schmilzt und daß er ferner ein sehr beständiger Körper ist, der sich ohne zu zerfallen wiederholt umschmelzen läßt. In dem untersuchten Intervalle bis zu 50 Molprozenten AlF_3 wurde die dem Mineral Chiolith entsprechende Verbindung $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ ermittelt, deren Umwandlungspunkt bei 725° liegt. Die eutektischen Punkte des Systems liegen bei 885° und 685°.

Es wurde die Löslichkeit von Tonerde in Kryolithschmelzen untersucht. Hierbei ergab sich, daß wir es in den Gemischen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_3\text{AlF}_6$ mit einem binären Systeme zu tun haben, welches in dem untersuchten Intervalle ununterbrochene feste Lösungen bildet. Die Temperaturkurve weist ein Minimum von 935° auf. Die Löslichkeitsgrenze von Tonerde in geschmolzenem Kryolith bei gewöhnlichem Drucke liegt bei etwa 21 % (35 Molprozent). Ein Zusatz von NaF zum Kryolith erhöht die Löslichkeit der Tonerde, was auf die Bildung eines Aluminats zurückzuführen ist. Vom Eutektikum $\text{NaF—Na}_3\text{AlF}_6$ bis zu NaF nimmt die Löslichkeit von Al_2O_3 wiederum ab. In geschmolzenem Fluornatrium ist Tonerde unlöslich. Ein Zusatz von AlF_3 zu Kryolith erniedrigt die Löslichkeit der Tonerde.

Es wurden Versuche zur Bestimmung der Zersetzungsspannung von Tonerdelösung in geschmolzenem Kryolith ausgeführt; hierbei ergab sich, daß für die dauernde Zersetzung 2.1—2.2 Volt erforderlich ist. Der auf den Zersetzungsspannungskurven bei 1.2—1.3 Volt auftretende Knick deutet auf die Bildung von Aluminiumkarbid an der Kathode hin.

Es wurde eine Erklärung für die Funkenanodenentladung gegeben; es hat sich herausgestellt, daß diese Erscheinung nicht nur bei Verarmung des Elektrolyten an Tonerde, sondern auch bei einem erheblichen Gesamtgehalt des letzteren eintreten kann, sobald bei dauerndem ruhigen Verlaufe der Elektrolyse die Konzentration der Tonerde an der Anode erhöht wird.

Es wurden Versuche zur Bestimmung der „Löslichkeit“ von Aluminium in Kryolith-Tonerdegemischen ausgeführt. Gleichzeitig wurden Beobachtungen gemacht über die Einwirkung der Elektrolyte auf Kohle. Es zeigte sich hierbei, daß ein Zusatz von Fluornatrium zu Tonerdelösungen in Kryolith, die Zerstörung der Kohle bedeutend beschleunigt. Ferner wurde beobachtet, daß sich bei längerer Berührung des Metalles mit Kohle unter einer Schicht von geschmolzener Kryolith-Tonerde bei $1000\text{—}1100^\circ$ es eine erhebliche Menge Aluminiumkarbid unabhängig von der Stromwirkung bildet.

Es wurden die Literaturangaben über die Möglichkeit 60 bis 70 % Metallausbeute durch Elektrolyse selbst in kleinen Versuchen zu gewinnen bestätigt. Damit erreichen wir offenbar den Grenzwert der Stromausbeute, der durch die „Löslichkeit“ des Aluminiums bedingt ist. Es wurde die Begleiterscheinung der Elektrolyse von Tonerdelösungen in Kryolith bei Zugabe von NaF studiert. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Zusatz anderer Fluor- und Chlor-

alkalien ebenfalls als wenig günstig für den gleichmäßigen Verlauf der Elektrolyse sich erweisen wird. Bei der Elektrolyse von Al_2O_3 -Lösungen in Chiolithgemischen zeigte sich die Möglichkeit eines normalen Arbeitens, wenn der Gehalt an Tonerde sogar $7\frac{1}{2}\%$ nicht übersteigt. Bei Kryolith ist auch es zweckmäßiger mit einem geringen, z. B. 10% igen Gehalt an Tonerde zu arbeiten, ein gleichmäßiges Speisen des Bades vorausgesetzt. Die Anodenstromdichte muß weniger als 5 Amp. pro 1 qcm Oberfläche betragen. Die Erniedrigung der Badtemperatur wird am besten durch Zusatz von Aluminiumfluorid erreicht. Indessen ist es kaum möglich bei einer Temperatur weit unterhalb 900° normal zu arbeiten, da das Verhältnis der spezifischen Gewichte des geschmolzenen Elektrolyten und des Metalles bei niedrigeren Temperaturen wenig günstig ist.

Es wurde der Einfluß von CaF_2 auf die Schmelztemperatur des Kryoliths, auf die Löslichkeit der Tonerde und Erniedrigung des spezifischen Gewichts bestimmt. Es ergab sich hierbei, daß zwar der Schmelzpunkt sinkt, die Löslichkeit der Tonerde aber kleiner und das spezifische Gewicht der Gemische größer wird. Gemische aus Fluorcalcium und -Aluminium bilden ein Eutektikum bei 815 bis 820° . Die Löslichkeit der Tonerde ist sowohl im eutektischen (37.5 Molprozent AlF_3) als auch in den aluminiumfluoridreicheren Gemischen unbeträchtlich. Das spezifische Gewicht dieser Gemische ist größer als das des Aluminiums.

St. Petersburg, Laboratorium für technische Elektrochemie des Polytechnischen Instituts, März/Juli 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1912.