

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

453

Wintersemester 1991/92

Sandra Eckel

Übungen im Experimentalvortrag

Aluminium

gehalten am 29.01.1992

Inhaltsverzeichnis

1. Eigenschaften des Aluminiums.....	1
2. Vorkommen / Erze	2
3. Geschichte und Darstellung.....	3
4. Aluminiumhalogenide	6
5. Amphoterie des $\text{Al}(\text{OH})_3$	8
6. Passivierung von Aluminium/Eloxalverfahren	9
7. Aluminothermie	16
8. Analytik des Aluminiums.....	17
9. Recycling.....	18

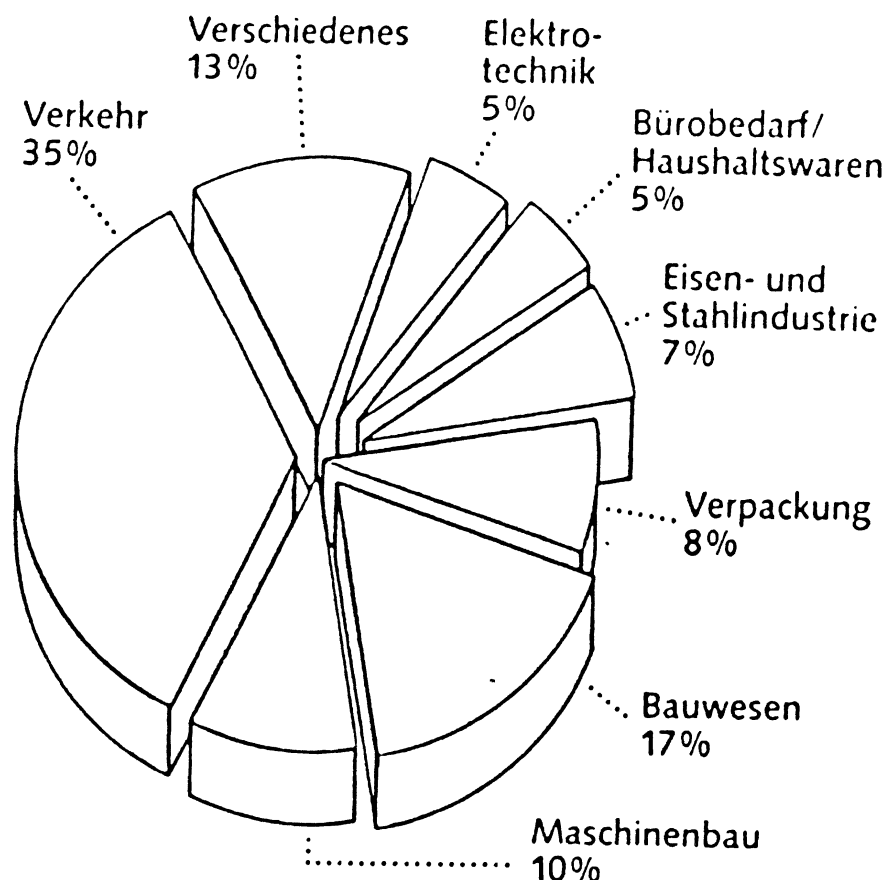
1. Eigenschaften des Aluminiums

Aluminium, das Element mit der Ordnungszahl 13, steht in der dritten Hauptgruppe des PSE. Es hat die Elektronenkonfiguration $Ne\ 3s^2\ 3p^1$ und tritt somit in der Oxidationsstufe +III auf.

Aluminium ist in hohem Maße ein Gebrauchsmetall, was wiederum eng mit seinen Eigenschaften verknüpft ist:

- sehr geringe Dichte: $2,702\ g/cm^3$ (Leichtmetall)
- hohe Bruchdehnung (Auswalzen und Aushämmern zu feinsten Folien bis $0,0004\ mm$ Dicke = Blattaluminium)
- gute Wärmeleitfähigkeit
- hohe elektrische Leitfähigkeit
- große Festigkeit der Al-Legierungen
- Korrosionsbeständigkeit (Oxidschicht)

Aufgrund dieser Eigenschaften ist Aluminium vielseitig anwendbar und einsetzbar:



Aluminium-Endverbrauch in der Bundesrepublik
Deutschland 1989

2. Vorkommen / Erze

Aluminium ist nach Sauerstoff (45,5%) und Silicium (25,7%) das dritthäufigste Element der Erdkruste. Etwa 8,13% der 16 km dicken Erdkruste bestehen aus Aluminium. Es ist somit auch das bei weitem häufigste Metall unseres Lebensraumes, noch vor dem Eisen (6,2%). Aluminium kommt in der Natur wegen seiner großen Sauerstoffaffinität nicht gediegen, sondern nur in Form oxidischer Verbindungen vor.

Zu den wichtigsten Erzen des Aluminiums sind an erster Stelle die **Feldspäte** und **Glimmer** zu erwähnen:

1. Kalifeldspat (Orthoklas) $K[AlSi_3O_8]$ als Hauptbestandteil von Granit, Gneis und anderen Eruptivgesteinen
2. Natron- und Kalkfeldspat $Na[AlSi_3O_8]$ bzw. $Ca[Al_2Si_2O_8]$ als Hauptbestandteil von Basalt
3. Kaliglimmer (Muskovit) $KAl_2(OH,F)_2 [AlSi_3O_{10}]$

Feldspathaltige Mineralien verwittern in wärmeren Klimata zu den sog. "Tonen", wie z.B. der Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$. Stark durch Eisenoxid und Sand verunreinigte Tone bezeichnet man als "Lehm".

Als reines Al_2O_3 ("Tonerde") kommt Aluminium in Form von "Korund" und "Schmirgel" vor. Korund ist eine der härtesten Verbindungen, die man kennt und wird daher als Schleifmittel benutzt.

Viele Edelsteine sind durch Spuren anderer Oxide gefärbte Al_2O_3 -Kristalle, z.B. Rubine (Cr), Sapphire (Co), Smaragde, Amethyste etc.

Das technisch wichtigste Mineral ist der **Bauxit**. Es ist der Rohstoff für die Al-Erzeugung. Bauxit ist ein Aluminiumhydroxidgemisch bestehend aus Hydrargallit $Al(OH)_3$, Diaspor $\alpha-AlO(OH)$ und Böhmit $\beta-AlO(OH)$ mit Beimengungen von Tonmineralien. Das Bauxiterz ist nach dem Ort Les Baux in Südfrankreich benannt, wo es 1821 entdeckt wurde. Die Vorkommen des überwiegend im Tagebau gewonnenen Bauxits sind zu etwa 90% auf die Länder des Tropengürtels konzentriert. Hauptfördergebiete sind Australien, Westafrika, Jamaika und Brasilien.

Technisch von Bedeutung ist auch der **Kryolith** ("Eisstein") $Na_3[AlF_6]$, der sich nur an der Südküste von Grönland befindet.

Eine weitere erwähnenswerte Verbindungsklasse sind die **Alaune**. Bei ihnen handelt es sich um Doppelsalze der Zusammensetzung $M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$. Von den 12 Molekülen Kristallwasser umgeben 6 in lockerer Bindung das einwertige, die restlichen 6 in festerer Bindung das dreiwertige Metallatom. Der wichtigste Alaun ist der Kalialaun, Kaliumaluminiumsulfat $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$. Er ist leicht darstellbar, indem man die heiß gesättigten Lösungen von Aluminium- und Kaliumsulfat zusammengießt. Nach dem Erkalten kristallisiert der Alaun in Form von Oktaedern aus. Verwendung findet der Kalialaun in der Gerberei von Häuten und als Beize in der Zeugfärberei. Da er eiweißfällend (blutstillend) wirkt, verwendet man ihn auch als Rasierstein. Im Altertum benutzte man ihn wegen seiner austrocknenden, fäulnishemmenden und schwach adstringierenden Wirkung zur Mumifizierung von menschlichen und tierischen Leichen.

3. Geschichte und Darstellung

Der Name Aluminium stammt von dem lateinischen Namen "alumen", was auf deutsch Alaun bedeutet. 1761 schlug der französische Chemiker de Morveau die Bezeichnung "alumine" für das aus dem Alaun darstellbare Al_2O_3 vor. Das dem Aluminiumoxid zugrunde liegende Metall erhielt von Sir Humphrey Davy 1807 zunächst den Namen "alumium", später "aluminum", wie der bis heute in den USA gebräuchliche Name für Aluminium ist. Die Entdecker des reinen Aluminiums, Oersted und Wöhler, bedienten sich bereits der uns geläufigen Schreibweise.

- 1825 H.C. Oersted (Dänemark) erhält Aluminium durch Reduktion von Aluminiumchlorid mit Kaliumamalgam.
- 1827 F. Wöhler (Deutschland) überführt Al_2O_3 in AlCl_3 und reduziert dieses mit metallischem Kalium.

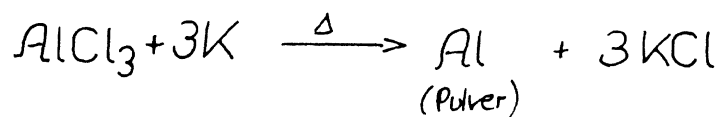
Dieses historische Experiment ist leicht nachvollziehbar:

Versuch 1:

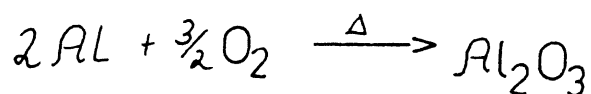
Man vermischt 1,2g Kaliummetall (in kleinen Stücken und von der Oxidkruste befreit) und 1,33g wasserfreies Aluminiumchlorid in einem Tontiegel. Dann stellt man den Tiegel auf einen Dreifuß mit Tondreieck und erhitzt vorsichtig mit dem Bunsenbrenner. Setzt die Reaktion ein, muß der Brenner sofort wieder entfernt werden. Im Laufe der heftigen Reaktion zerbricht der Tiegel leicht. Ist die Reaktion beendet, so löst man die festen Bestandteile im Tiegel in einem Becherglas mit Wasser heraus und filtriert sie mit einer Saugflasche ab. Nach Trocknen des Filterpapiers im Trockenschrank, kratzt man das graue Pulver ab und streut es in die Bunsenbrennerflamme. Das Al-Pulver verbrennt unter Funkensprühen zu Al_2O_3 . Man nutzt die hohe Sauerstoffaffinität des Aluminiums für dessen Nachweis aus. (Abzug!).

Reaktionsgleichungen:

a) Darstellung



b) Nachweis



1855 Pariser Weltausstellung: Al in Form eines Barrens erstmals ausgestellt, erste Objekte aus Al werden angefertigt (Schmuck und Kunstartikel).

1886 Beschreibung des ersten Elektrolyseverfahrens zur Al-Gewinnung aus Al_2O_3 in einer Kryolithschmelze von C.M.Hall (USA) und P.T.Hérault (FRA)

1914–1918 Gründung mehrerer Al-Elektrolysen in Deutschland, Möglichkeit zur Massenproduktion

2. Weltkrieg Ausbau der Al-Hütten, Produktionssteigerung, Aluminium wird zum "Kriegsmetall"

Darstellung heute: Schmelzflußelektrolyse

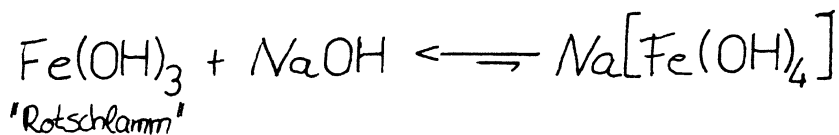
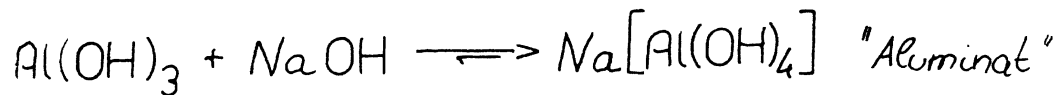
Die technische Darstellung von Aluminium erfolgt durch Elektrolyse einer Lösung von Al_2O_3 in geschmolzenem Kryolith. Das eingesetzte Al_2O_3 muß sehr rein sein, dementsprechend besteht die Al-Darstellung aus zwei Arbeitsgängen:

1. Gewinnung von Al_2O_3 aus Bauxit

Ausgangsmaterial: Bauxit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, sog. "roter Bauxit"
 20-25% 1-5%

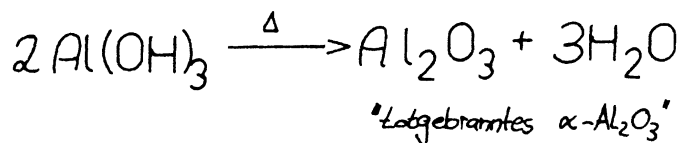
a) Nasser Aufschluß ("Bayer-Verfahren")

Im Autoklaven mit 35-38%iger NaOH, 6-8 Std. bei einer Temperatur von 180°C und 5-7 bar Druck



b) Verdünnung

c) Glühen im Drehrohrofen (1200°C)



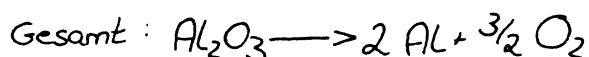
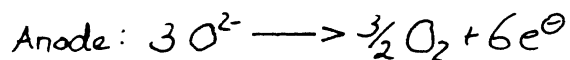
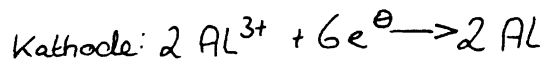
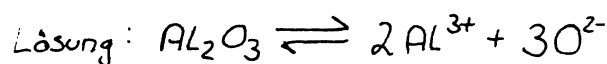
2. Schmelzelektrolyse des Al_2O_3

Smp. Al_2O_3 : 2045°C

Smp. Na_3AlF_6 (Kryolith): 1000°C

Eutektisches Gemisch: Smp. 962°C , 81,5% Na_3AlF_6 und 18,5% Al_2O_3

Stark schematisierte Elektrodenvorgänge:

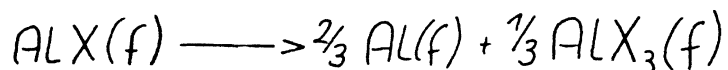


Die Anodenblöcke brauchen sich auf und müssen daher immer wieder nachgeschoben werden. Das sich ansammelnde Aluminium wird alle 2-4 Tage abgestochen.

Die erforderliche Energiemenge der endothermen Gesamtreaktion wird der bei der Elektrolyse zugeführten elektrischen Energie entnommen. Zur Darstellung von 1 Tonne Aluminium werden 4 t Bauxit, 0,6 t Elektrodenkohle, 0,08 t Kryolith und 16000 kWh Strom verbraucht. Die Schmelzelektrolyse ist also sehr energieaufwendig.

4. Aluminiumhalogenide

Von Aluminium sind die Monohalogenide mit sämtlichen Halogenen bekannt. Die Instabilität von AlX in kondensierter Phase bei Raumtemperatur ist nicht auf die geringe Festigkeit der AlX -Bindung zurückzuführen, sondern auf die bereitwillig eintretende Disproportionierung dieser Verbindungen zum noch stabileren AlX_3 :

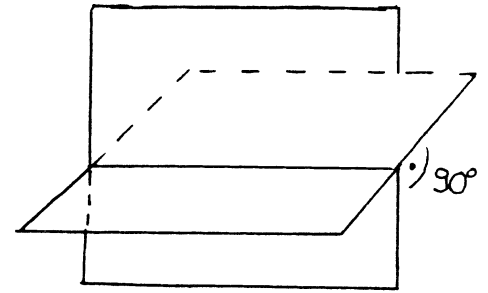
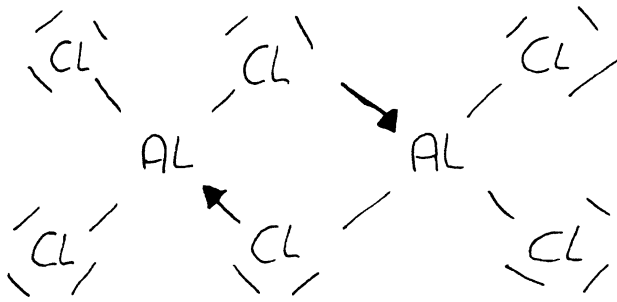


Aluminiumhalogenide sind Elektronenmangelverbindungen. Je nach Aggregatzustand behilft sich das Aluminium auf verschiedene Weise aus diesem Elektronenmangel.

Am Beispiel $AlCl_3$:

Im festen Zustand (unterhalb $183^\circ C$) liegt eine kubisch-dichteste Kugelpackung von Chlorid-Ionen vor, in der $2/3$ der oktaedrischen Plätze jeder zweiten Schicht mit Al^{3+} -Ionen besetzt sind.

In der Schmelze und im gasförmigen Zustand bei niedrigen Temperaturen (bis $800^\circ C$) liegt $AlCl_3$ als Dimeres vor, wobei ein freies Elektronenpaar eines Chloratoms vom Nachbarmolekül die Elektronenlücke am Aluminium schließt.



Im gasförmigen Zustand bei höheren Temperaturen ($>800^{\circ}\text{C}$) liegt das AlCl_3 als Monomeres vor. Dabei wird der Elektronenmangel des Aluminiums dadurch gemildert, daß die freien Elektronenpaare der Chloratome sich näher am Aluminium aufhalten.

Die Darstellung dieser Trihalogenide erfolgt außer beim AlF_3 durch direkte exotherme Reaktion aus den Elementen.

Versuch 2: Darstellung von AlBr_3

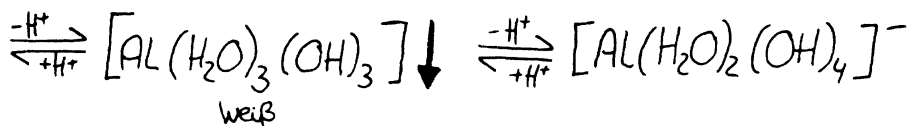
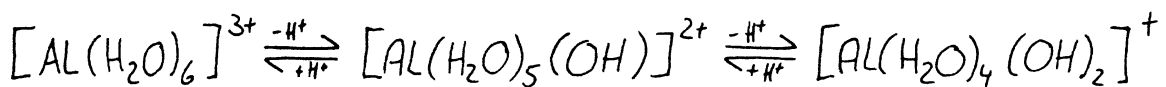
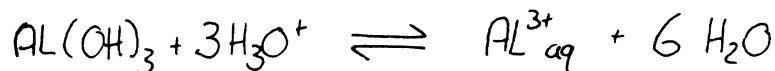
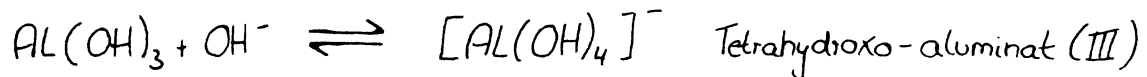
Man spannt ein Reagenzglas senkrecht ein und gibt ca. 0,5-1 cm hoch flüssiges Brom hinein (Abzug!). Aus Alufolie formt man locker ein ca. 10 cm langes Röhrchen, das man in das Reagenzglas gleiten läßt. Nach 10-20 Sekunden glüht das Aluminium auf. Die Reaktion mit dem Brom verläuft unter heftigem Zischen und Funkensprühen, wobei braune Bromdämpfe aus dem Reagenzglas entweichen.

5. Amphoterie des $\text{Al}(\text{OH})_3$

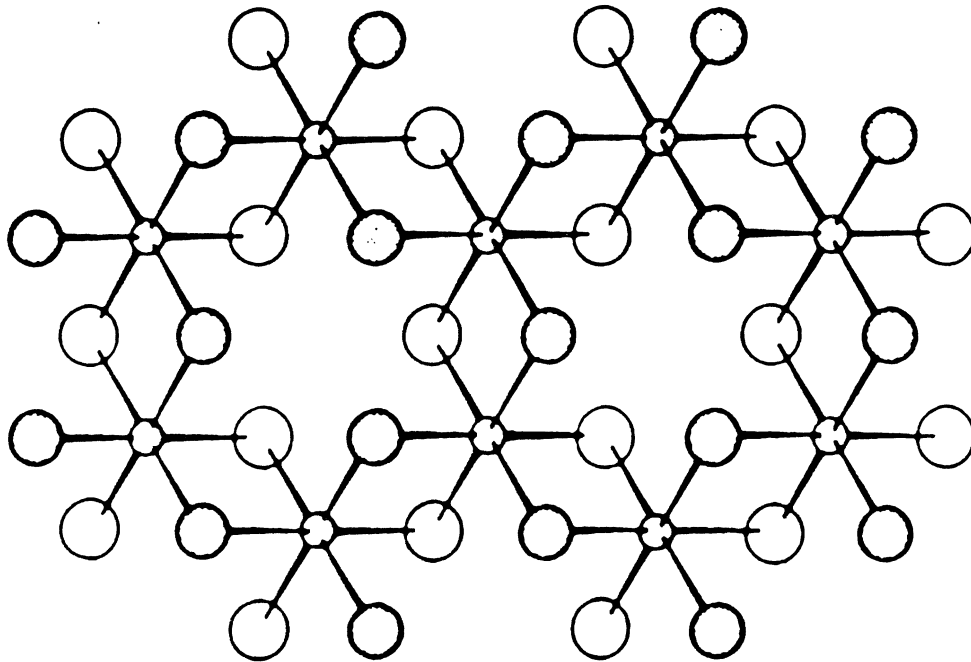
Der Begriff Amphoterie kommt vom griechischen "amphoterós" = in beide Richtungen. Laut Definition kann ein amphoterer Stoff je nach Reaktionspartner als Säure oder als Base wirken. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist solch ein amphoterer Hydroxid, welches sich sowohl in Basen als auch in Säuren löst.

Versuch 3:

Man gibt zu einer $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung soviel 2 molare NaOH , daß sich der zunächst gebildete $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlag wieder löst. Die Lösung enthält nun Natriumaluminat, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Nun unterschichtet man die Lösung mit konz. H_2SO_4 . Ein wenig oberhalb der Trennschicht bildet sich ein Ring aus $\text{Al}(\text{OH})_3$. Oberhalb dieses weißlichen Ringes liegt das Al^{3+} im Aluminat $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ gebunden vor, unterhalb der Trennschicht im Aquakomplex gebunden vor. Die folgenden Reaktionsgleichungen verdeutlichen dies:



Das Aluminiumhydroxid fällt zunächst als amorpher Niederschlag aus, der langsam über das metastabile $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (hexagonaler Bayrit) in $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ (monoklines Hydrargallit) übergeht, welches deutlich kristallin ist. Bei der Struktur des kristallinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ handelt es sich um eine Schichtenstruktur, bei der jedes Al-Atom oktaedrisch von sechs OH-Gruppen umgeben ist und jede OH-Gruppe gleichzeitig zwei Al-Atome angehört. Somit liegen kantenverknüpfte $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder vor:



Teil einer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schicht (idealisiert)

Die Kristallisation des zunächst amorphen Niederschlags stellt eine "Alterung" dar: Durch die Bildung kantenverknüpfter Oktaeder verkleinert sich die Oberfläche. Somit werden instabile Stellen abgebaut. Der Niederschlag löst sich mit zunehmendem Alter immer schlechter auf.

6. Passivierung von Aluminium/Eloxalverfahren

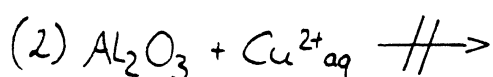
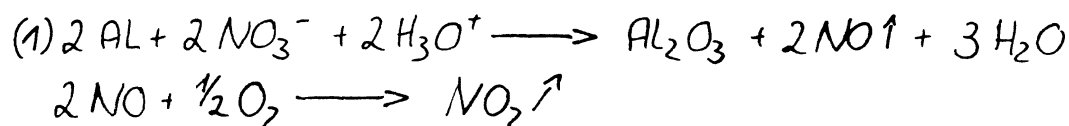
Unter "Passivierung" versteht man die Bildung einer äußerst dünnen, aber dichten, fest haftenden Oxidschicht, die das darunter liegende Metall vor weiteren Angriffen, z.B. oxidierender Säuren wie HNO_3 , H_2O_2 ,... schützt. Das Phänomen der Passivierung und Depassivierung von Aluminium wird durch folgende drei Versuche verdeutlicht:

Versuch 4: Passivierung durch HNO_3

Man beschickt drei Reagenzgläser mit folgenden Lösungen:

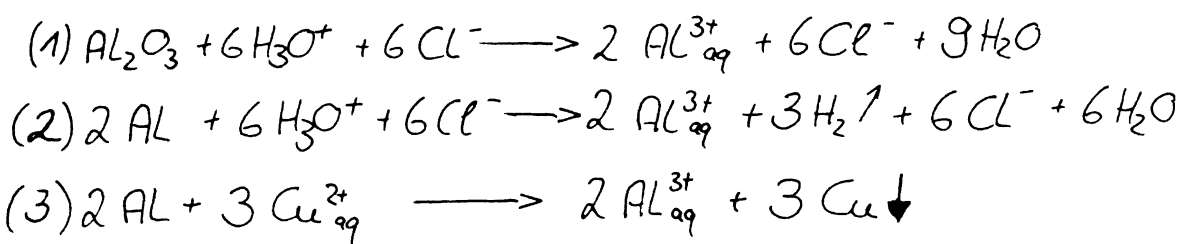
- a) Salpetersäure $c = 6 \text{ mol/l}$
 b) Salzsäure $c = 6 \text{ mol/l}$
 c) CuSO_4 -Lösung $c = 0,5 \text{ mol/l}$

Man halte einen Al-Blechstreifen einige Minuten in die HNO_3 und überführe den Streifen sofort in die CuSO_4 -Lösung. Das Aussehen des Al-Streifens ändert sich nicht. Die Ursache dafür veranschaulichen folgende Reaktionsgleichungen:



Das Al-Blech reagiert mit der Salpetersäure unter Bildung einer dünnen Al_2O_3 -Haut, die das Metall vor dem weiteren Angriff der oxidierenden Säure schützt. Auch den Angriff des Cu^{2+} -Ions auf das Metall verhindert die Oxidhaut.

Darauf halte man den Al-Blechstreifen für kurze Zeit in die Salzsäure. Kurz darauf setzt eine heftige H_2 -Entwicklung ein. Nun überführe man den Streifen in die CuSO_4 -Lösung. Sofort überzieht sich das Metall mit einem Kupferüberzug:



$$E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,35 \text{ V}$$

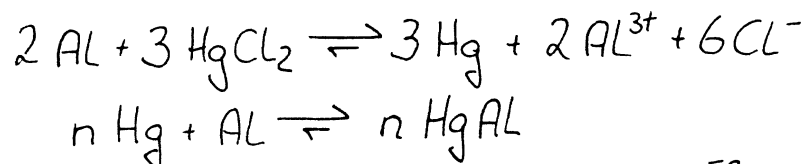
$$E^\circ_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}} = -1,67 \text{ V}$$

Zunächst wird die Al_2O_3 -Schicht auf dem Al-Metall unter Bildung des Hexaqua-Komplexes zersetzt. Darauf greift die Salzsäure das freigelegte Aluminium an, unter Freisetzung von Wasserstoff. Da nun die schützende Oxidhaut fehlt, kann das Cu^{2+} -Ion das Al-Metall angreifen. Entsprechend der Spannungsreihe der Elemente scheidet sich das edlere Kupfer auf dem Aluminium in Form eines rostroten Überzuges ab.

Versuch 5: Aufhebung der Passivität

Man verreibt einige Tropfen einer mit HCl angesäuerten HgCl₂-Lösung mit einem Wattebausch auf einem Stück Alufolie, bis die Fläche wieder trocken erscheint. Über das auf diese Weise amalgamierte Aluminium stülpt man eine Glaswanne, um es vor Luftzug zu schützen. Schon nach wenigen Minuten überzieht sich das Blech mit einer weißen, samtigen Schicht, aus der feine Fasern nach außen wachsen. Wenn man Luftzug verhindert, wächst sehr bald ein sehr voluminöses, bizarres, wolkenartig aufgeblähtes Gebilde. Die Alufolie erwärmt sich bei diesem Vorgang.

Gemäß der Spannungsreihe der Metalle werden Hg²⁺-Ionen von Aluminium zu metallischem Quecksilber reduziert.



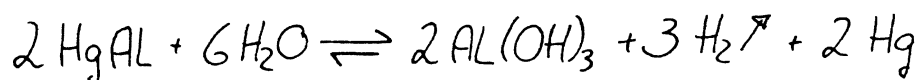
$$E_{\text{Al}|\text{Al}^{3+}}^{\circ} = -1,67 \text{V}$$

$$E_{\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}}^{\circ} = +0,85 \text{V}$$

In dem entstandenen Quecksilber löst sich das Aluminium auf. Auf der Oberfläche dieses Amalgams kann sich keine durchgehende Oxidhaut bilden. Die ungeschützten Al-Atome werden vom Luftsauerstoff oxidiert, wobei sich rasch Fasern aus Aluminiumoxidhydrat Al₂O₃·H₂O bilden ("Fasertonerde"). Die Oxidation von Al verläuft stark exotherm.

Versuch 6: Verhalten von depassiviertem Aluminium mit Wasser

Man behandelt beide Seiten eines Alu-Blechtes wie im vorhergehenden Versuch mit einer angesäuerten HgCl₂-Lösung. Das so depassivierte Aluminium bringt man in eine wassergefüllte Glaswanne. Aluminium, das nicht mehr mit der schützenden Oxidschicht behaftet ist, reagiert lebhaft mit Wasser, Wasserstoff entweicht:



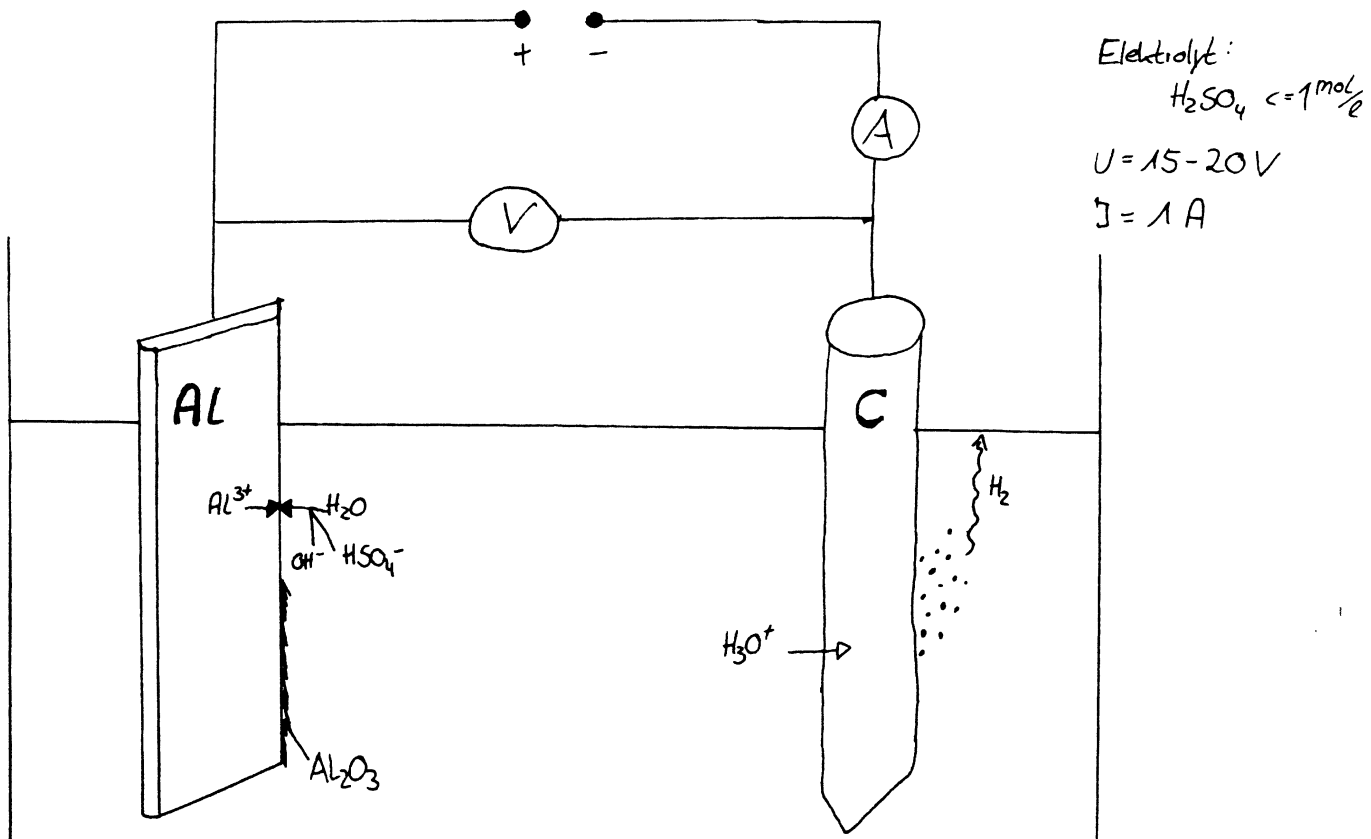
Ein wesentlicher Vorzug des Aluminiums ist seine große Beständigkeit gegenüber normaler Atmosphäre. Bekanntlich ist es die Oxidschicht, die das Metall schützt. Die Schutzwirkung der Al₂O₃-Schicht ist vor allem von der Dicke der Schicht abhängig.

Der Mensch hat Methoden entwickelt, die natürlich gebildete Oxidschicht künstlich zu verstärken.

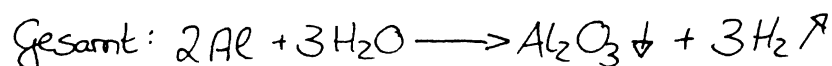
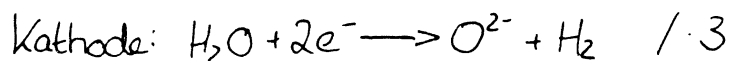
1911 entdeckte man die Anodische Oxidation von Aluminium. Dabei wird das Aluminium als Anode geschaltet, die als starkes Oxidationsmittel wirkt, und in einen Säure enthaltenden Elektrolyten getaucht. Im Verlauf der Elektrolyse wird auf dem Metall eine Al_2O_3 -Schicht abgeschieden. Die anodische Oxidation von Aluminium bezeichnet man auch als **Eloxalverfahren** (Elektrisch oxidiertes Aluminium). Neben der Erhöhung des Korrosionsschutzes dient es zur Aufbringung einer Schicht mit hohem elektrischen Widerstand. Die anodisch erzeugten Oxidschichten haben außerdem den Vorteil, daß man sie anfärben kann; man erinnere sich an bunt gefärbte Reißverschlußkrampen, an großflächige bunte Verkleidungen von Bauten, Pfannendeckel, Ohrenclips etc.)

Versuch 7:

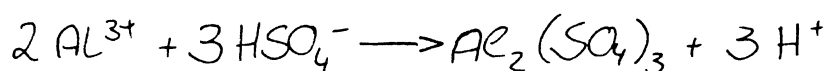
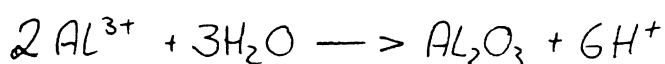
Mit einer einfachen Elektrolyseapparatur kann man das Eloxieren simulieren. Als Anode dient ein Al-Blechstreifen, als Kathode eine Graphitelektrode.



Elektrodenvorgänge (schematisiert):



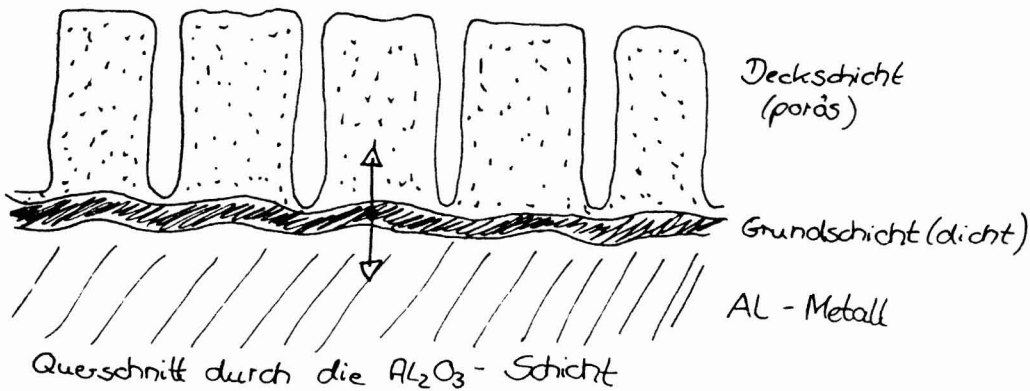
An der Kathode entwickelt sich Wasserstoff, an der Anode entstehen zunächst Al^{3+} -Ionen, welche sich mit den Elektrolytionen zu Al_2O_3 , bzw. in unserem Fall auch zu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ verbinden. Im sauren Anodisierbad sind folgende Reaktionen denkbar:



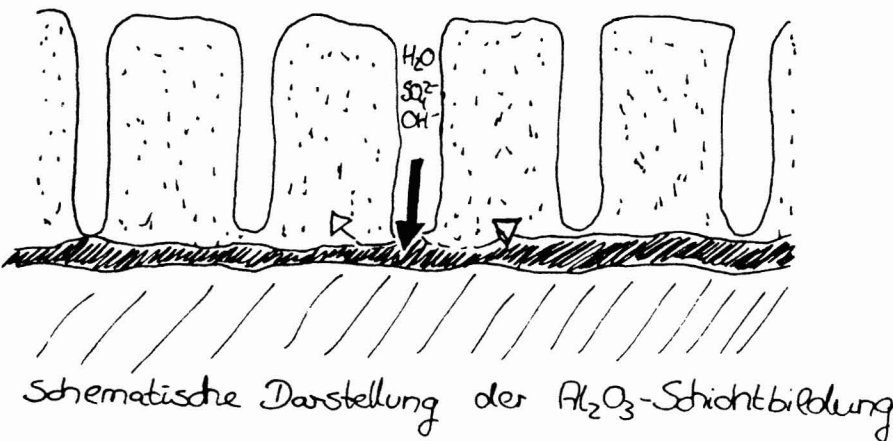
Durch die Wirkung des Stromflusses wird eine nicht leitende Oxidschicht erzeugt, deren Bildung normalerweise dann zum Stillstand käme, wenn sie eine solche Dicke erreicht hätte, daß kein Strom mehr fließen kann. Tatsächlich aber erzielt man im Extremfall bis zu 10000 mal so dicke Schichten.

Dies ist nur verständlich, wenn die Schichtbildung nicht völlig regelmäßig verläuft. Zu Beginn der anodischen Oxidation bildet sich eine dichte Grundschicht, deren Dicke von der angelegten Spannung abhängig ist. Im weiteren Verlauf kommt es zu stellenweiser Anlösung der Oxidschicht durch den oxidlösenden Säureelektrolyten; begünstigt durch lokale Erwärmung und Stromdurchbrüche. Es entsteht eine poröse Deckschicht. Die Vertiefungen bilden sich in fast regelmäßigem Muster. In den so entstandenen gelangen die Elektrolytionen zur Bildungsstelle des Oxidgitters. Dabei schiebt sich einerseits die Grundschicht nach innen vor (Al wird zu Al_2O_3), andererseits wird durch das weitere Vordringen der Poren die ursprüngliche Grundschicht zur Deckschicht.

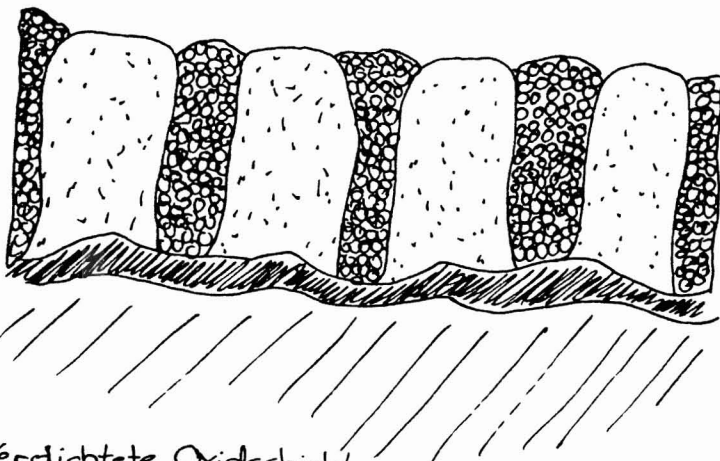
Während des Anodisierprozesses stellt sich zwischen Grundschichtaufbau und Umwandlung in poröses Material ein Gleichgewicht ein, so daß die Dicke der Grundschicht konstant bleibt. (Siehe dazu Abbildungen nächste Seite).



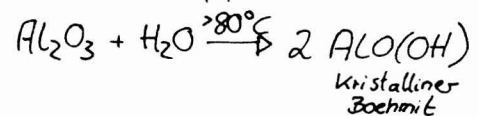
Die Oxidbildung erfolgt an der Grenzfläche Metall/Oxid.



Porenkanäle:
Die Grundschrift wird stellenweise angelöst.
Zwischen Grundschriftaufbau und Umwandlung in poröses Material stellt sich ein Gleichgewicht ein.



Verdichten:
= Behandlung mit heißem, entionisiertem Wasser bzw. Wasserdampf.



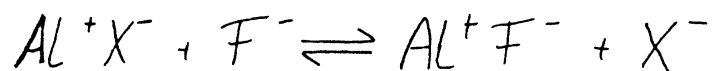
Die erzeugten Schichten sind in frischem Zustand noch sehr empfindlich und ziemlich saugfähig, daher erfolgt die Einfärbung sofort im Anschluß.

Versuch 8: Anfärbung der Oxidschicht

Im allgemeinen gibt es drei Methoden der Färbung:

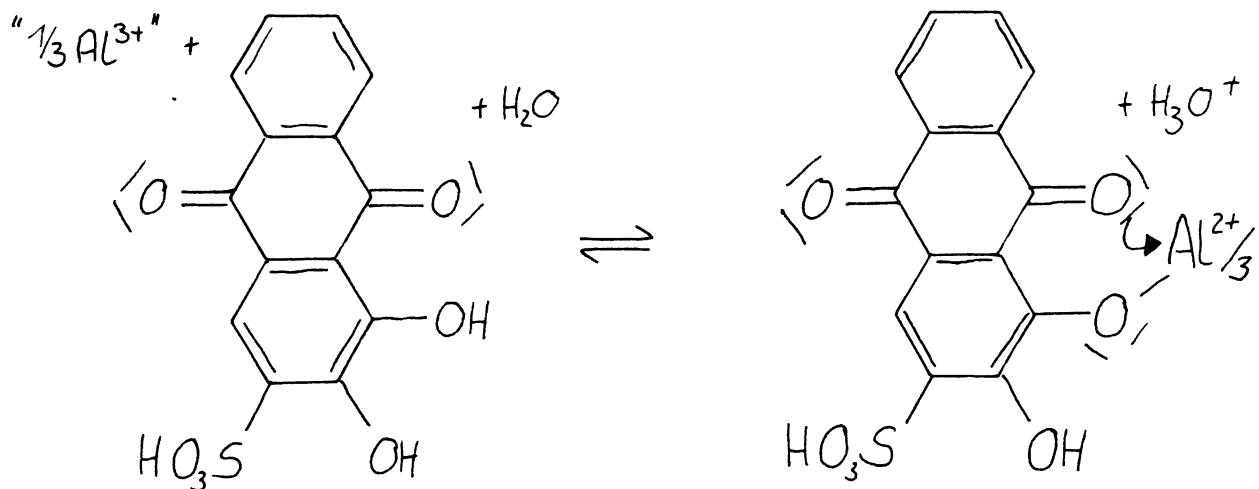
- 1.) Ausfällen schwerlöslicher Schwermetallkomplexe auf/in der Oxidschicht
- 2.) Elektrolytisches Abscheiden von Schwermetallen
- 3.) Adsorption gelöster organischer Farbstoffe (hier weiter behandelt)

Dabei erfolgt die Bindung nach dem Prinzip des Ionenaustausches:



$F^- = \text{Farbstoff} / \text{hier Alizarin S}$

Farbstoffion und Gegenion konkurrieren um die Bindungsstelle am Aluminium. Bei der Bindung handelt es sich in diesem Fall um eine Chelatkomplexbindung:



Im Versuch hängt man das eloxierte Al-Blech sofort nach der Elektrolyse in ein Alizarin-S-Farbbad, welches 2%ig ist. Das Farbbad steht auf einem Magnetrührer, der außerdem noch die Temperatur auf 60-70°C hält. Schon nach ca. 5 Minuten ist eine Färbung des eloxierten Al-Blechtes erkennbar. Der Farbton ist abhängig von der Dicke der Al_2O_3 -Schicht, der Dauer der Färbung, von Temperatur und auch pH-Wert.

Um die anodisierten Schichten anschließend widerstandsfähig zu machen, müssen sie verdichtet werden. Durch Behandlung mit heißem Wasserdampf bilden sich unter Wasseraufnahme voluminöse Aluminiumhydroxidgele an der Oxidoberfläche (auch in den Poren). Durch diese Behandlung wird zum einen das Eindringen korrodierender Substanzen über die Porenkanäle verhindert, und zum anderen wird der Farbstoff abriebfest in

den Poren eingeschlossen, was die Ursache der hohen Lichtbeständigkeit der Farben ist.

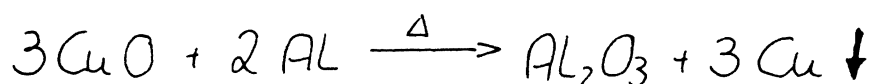
7. Aluminothermie

Das Prinzip der Aluminothermie wurde erstmals 1900 durch H. Goldschmidt in den sog. "Thermitreaktionen" angewandt. In der Hitze ist die Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff so groß, daß es auch aus schwer oder mit Kohlenstoff nur unter Carbidbildung reduzierbaren Oxiden die Metalle freisetzt.

Hier zwei Beispiele für aluminothermische Reaktionen:

Versuch 9: Aluminothermie im Reagenzglas

Die einzige Reaktion, die kontrollierbar genug ist, um sie im Reagenzglas durchführen zu können, ist die aluminothermische Freisetzung des Kupfers aus dem Kupferoxid. Man vermischt CuO und Al-Staub entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis in einem Mörser innig. Darauf spannt man das Reagenzglas in ein Stativ ein (im Abzug). Man erhitzt den Reagenzglasboden vorsichtig mit dem Bunsenbrenner. Setzt die explosionsartige Reaktion ein, entfernt man den Brenner sofort (Glas zerspringt!). An der Reagenzglaswandung erkennt man einen Belag von rostrottem Kupfer. Al₂O₃ ist in Form von dunkler Schlacke entstanden.



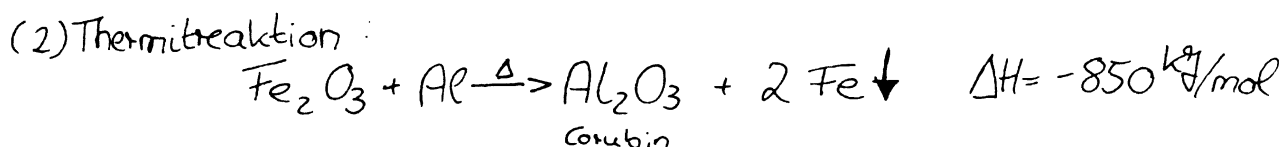
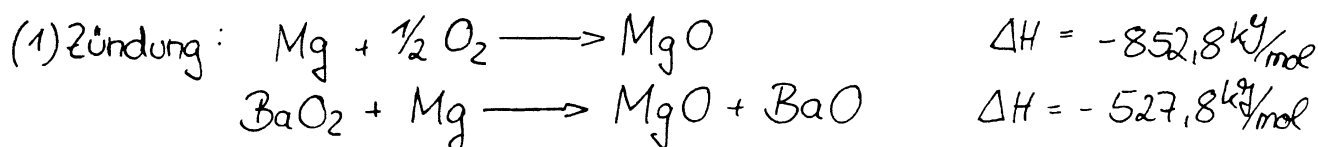
Versuch 10: Eisen-Darstellung

Normalerweise führt man aluminothermische Reaktionen zur Demonstration in einem Blumentopf im Freien durch. Um die Eisen-Darstellung im Raum zeigen zu können, muß man den Versuch miniaturisieren, indem man Blumentöpfchen von nur wenigen Kubikzentimetern Fassungsvermögen verwendet. Das Thermitgemisch besteht aus 1 g Al-Gries und 3 g Fe₂O₃, wel-

ches im Mörser innig vermischt wird. Dieses Gemisch füllt man in das Blumentöpfchen, wobei man in die Mitte eine kleine Mulde drückt.

Allgemein sollte das Thermitgemisch dicht gepackt sein. In die Mulde füllt man das Zündgemisch aus 0,1 g BaO₂ und 0,15 g Mg-Staub. Zum Schluß steckt man ein Stück Mg-Band als Zündschnur in das Zündgemisch. Das Blumentöpfchen wird nun in ein Tondreieck gebracht, welches auf einem weiteren, mit Sand gefüllten Blumentopf mittlerer Größe hängt. Der durch das Loch im Töpfchen ausfließende Eisenregulus soll auf diese Weise im Sandbad aufgefangen werden. Nun entzündet man die Zündschnur (Achtung: gleisend helle Lichterscheinung!). Nach wenigen Sekunden ist die Reaktion beendet. Ist der Blumentopf abgekühlt, kann man den Eisenregulus entweder dem Sandbad entnehmen oder man entfernt ihn mittels Hammer aus dem Topfboden.

Reaktionsgleichungen:



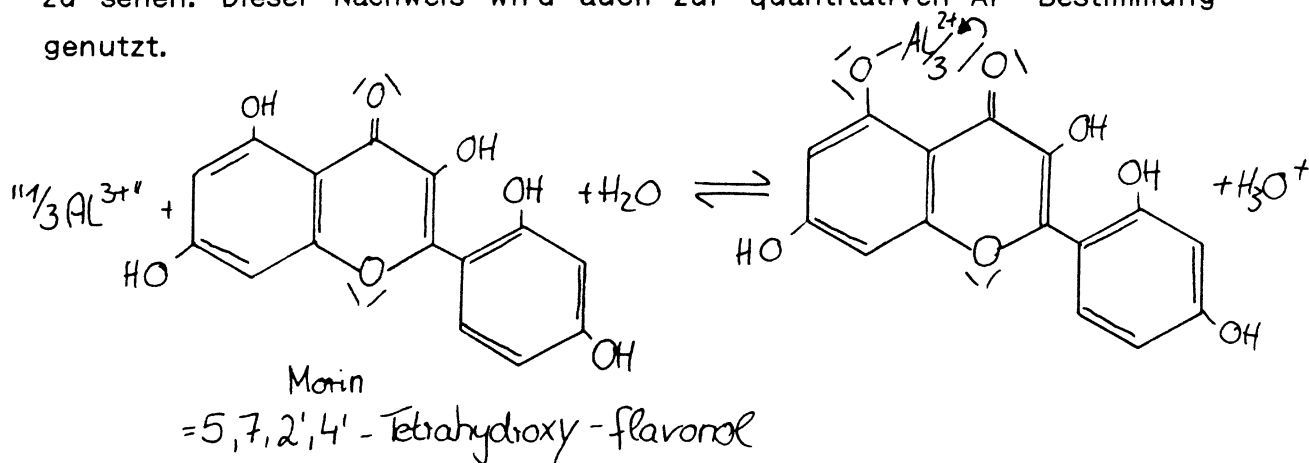
8. Analytik des Aluminiums

Die Analytik des Aluminiums ist praktisch gleichzusetzen mit der Chemie der Chelatkomplexe mit Al³⁺ als Zentralion. Chelate sind Komplexe mit mehrzähligen Liganden. Es entstehen vor allem 5- und 6-gliedrige Ringe. Die Chelatbildung besitzt eine hohe Bildungskonstante. Dies ist ein Entropieeffekt, da bei der Komplexbildung von einem Ligandenmolekül mindestens zwei Wassermoleküle verdrängt werden. Es gibt vielfältige Chelatliganden, die mit Al³⁺ einen Komplex bilden.

Versuch 11: Nachweis von Al^{3+} als fluoreszierender Morin-Farblack

Mit Morin bildet Al^{3+} einen gelbgrün fluoreszierenden Chelatkomplex. Dieser Nachweis ist extrem empfindlich. Noch in einer Verdünnung von 1:10 Mio. ist die Fluoreszenz im UV-Licht beobachtbar.

Man versetzt eine gesättigte Lösung von Morin in Methanol mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung. Unter der UV-Lampe (366 nm) ist die sehr intensive Fluoreszenz zu sehen. Dieser Nachweis wird auch zur quantitativen Al^{3+} -Bestimmung genutzt.

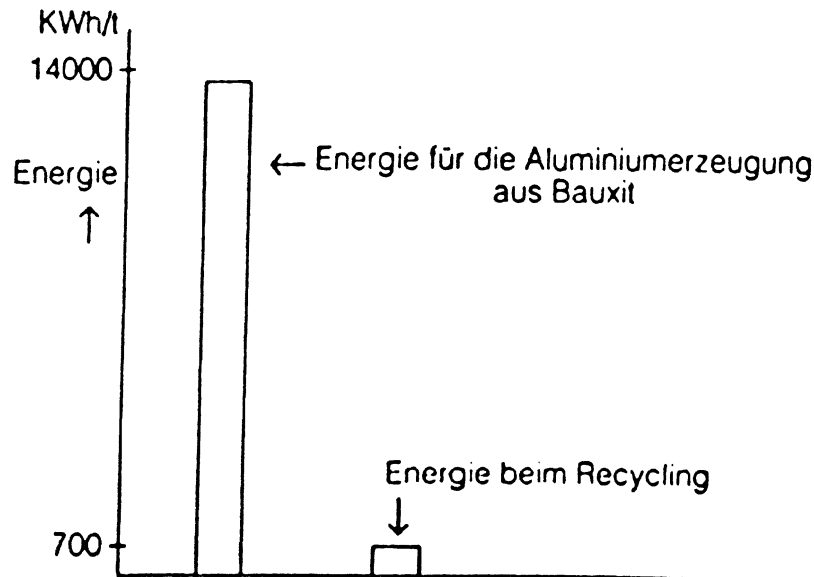


Bei der Komplexbildungsreaktion stehen mehrere Sauerstoffatome als Ligandatome zur Verfügung. Daher erhält man vielkernige Komplexe, die nicht stöchiometrisch zusammengesetzt sind, die sog. Farblacke.

9. Recycling

Wie im ersten Kapitel besprochen, ist Aluminium mit seinen Legierungen ein bedeutungsvolles Gebrauchsmetall, dessen zukünftige Einsatzmöglichkeiten immer noch steigen. Zwar ist Aluminium das dritthäufigste Element der Erdkruste, die lohnenswerten Bauxitvorkommen jedoch gering. Man errechnet noch heutigem Stand noch Vorräte für knapp 200 Jahre. Es gibt noch einen weiteren Aspekt, der eine Wiedergewinnung von Aluminium aus Schrott und Müll ratsam und sinnvoll erscheinen läßt. Der

Energieverbrauch der Al-Gewinnung aus Bauxit ist außerordentlich hoch. Bei Recycling-Verfahren benötigt man nur etwa 5% dieser Energie.



Natürlich gibt es beim Recycling des Metalls noch Probleme. An erster Stelle steht die Schwierigkeit, das Metall zu erkennen. Bleche aus Al-Legierungen und dünne Stahlbleche sind kaum zu unterscheiden. Freilich genügt ein simpler Magnettest, allerdings muß er durchgeführt werden. Ein zweites Problem trifft die Recyclingmöglichkeit selbst. Aluminium wird oft mit anderen Materialien verarbeitet, so daß das Metall kaum noch vom Begleitmaterial zu trennen ist (z.B. Schraubverschlüsse, Lacküberzüge etc.). Beim Einschmelzverfahren entstehen daraus mehr oder weniger giftige Gase, die einer zusätzlichen Entsorgung bedürfen. Die angeführten Schwierigkeiten mögen Grund dafür sein, daß gezieltes Al-Recycling bislang nur projekthaft an einigen Orten Deutschlands durchgeführt wurde. In Grevenbroich bei Neuss gibt es ein spezielles Werk für Al-Recycling. Der vorsortierte Schrott wird zunächst einer Schredderanlage zugeführt. Dort wird der Schrott mechanisch zerkleinert, und auf einem Transportband werden mit einem Magneten Eisenteile ausgesondert. Die verbleibenden Teile enthalten noch Kupfer, Messing, Bronze und Kunststoffe. Die Trennung dieser Stoffe vom Aluminium geschieht in einer Sinkanlage. Eine wässrige Flüssigkeit wird auf eine Dichte von $3,5 \text{ g/cm}^3$ eingestellt. Aluminium ($2,7 \text{ g/cm}^3$) und Kunststoffe schwimmen auf dieser Flüssigkeit, während Metallteile untersinken. Die Kunststoffe werden im weiteren Ver-

lauf der Anlage abgeschieden. Das anfallende Aluminium wird ständig im Labor analysiert, um die Legierungsbestandteile zu identifizieren. In Schmelzöfen wird das Altaluminium eingeschmolzen. Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit des Aluminiums kann dieses Metall nicht ohne weitere Maßnahmen eingeschmolzen werden. Es ist erforderlich, Luftzutritt zum geschmolzenen Metall auszuschließen, das Metall also abzudecken und Oxidschichten zu entfernen, die sonst das Zusammenfließen des geschmolzenen Alus zu verhindern. Am besten bewährt haben sich für diesen Zweck ternäre Salzgemische (Chloride, Fluoride), die nicht nur die o.g. Anforderungen erfüllen, sondern es gleichzeitig ermöglichen, die hohe Schmelztemperatur der Komponenten zu senken.