

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

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie
SE: Übungen im Experimentalvortrag, SS 97
Dozenten: J. Butenuth, E. Gerstner, H. Perst

Protokoll zum Experimentalvortrag Aluminium

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

- 1.1. Wortbedeutung
- 1.2. Vorkommen
- 1.3. Geschichte (V1)

2. Korrosionsverhalten von Aluminium

- 2.1. Beständigkeit gegen chemische Korrosion
 - 2.1.1. *Natürliche Passivierung (V2)*
 - 2.1.2. *Künstliche Passivierung - Eloxal-Verfahren (V3)*

3. Anwendung von Aluminium und Alu-Verbindungen im Alltag

- 3.1. Aluminium-Legierungen (V4)
- 3.2. Zeolith A - Ersatzstoff für Polyphosphate in Waschmittel (V5)

4. Wirtschaftlicher Umgang mit dem Rohstoff Aluminium

- 4.1. Recycling von Alu-Schrott (V6)

5. Literaturverzeichnis

Vorgetragen von:
Carmen Günther
Am Grün 29
35037 Marburg

1. Einleitung

1.1. Wortbedeutung

Der Name Aluminium stammt von dem lateinischen Wort „alumen“, was auf deutsch Alaun bedeutet. Im Altertum und auch im Mittelalter verstand man unter „alumen“ nicht nur das Aluminium-Kalium-Disulfat $KAl(SO_4)_2 \cdot 2 H_2O$, sondern auch eine Gruppe verwandter Salze, die in der Malerei und zum Färben verwendet wurden.

Das dem Aluminiumoxid zugrunde liegende Metall erhielt von *Sir Humphrey Davy* 1807 den Namen „aluminum“, die Entdecker des Aluminiums, *Oersted* (1825) und *Wöhler* (1827), bedienten sich bereits der uns geläufigen Schreibweise.

In dem Wort „alumen“ steckt die lateinische Vokabel „lumen“ mit der Bedeutung „Licht, Helligkeit, Glanz“. Der Grundbegriff „lumen“, obwohl nicht bewußt gewählt, paßt sehr gut zu dem hell glänzenden Aluminium.

1.2. Vorkommen

Aluminium ist mit ca. 8% am Aufbau der Erdrinde beteiligt. Damit steht es, bezogen auf den Massenanteil, nach Sauerstoff und Silicium an dritter und unter den Metallen an erster Stelle der in der Erdrinde vorkommenden Elemente.

Wegen seiner großen Affinität zu Sauerstoff liegt Aluminium nicht gediegen, sondern in Form seiner Verbindungen vor; u.a. als:

- Alumo-Silicate (Feldspäte/Glimmer)
- Tone (Verwitterungsprodukte feldspätiger Gesteine)
- reines Al_2O_3 (Tonerde)
- Aluminiumhydroxid (Bauxit \Rightarrow Aluminiumgewinnung)

1.3. Geschichte

1825 bzw. 1827 gelang *Oersted* und *Wöhler* unabhängig voneinander erstmals die Darstellung von elementarem Aluminium.

In Versuch 1 ist die von *Wöhler* 1827 entwickelte Methode zur Herstellung von elementarem Aluminium nachgestellt.

V1 : Herstellung von Aluminium nach Wöhler (historisches Verfahren)

Wöhler gelang 1827 als erstem die Darstellung von pulverförmigen Aluminium durch Reduktion von wasserfreiem $AlCl_3$ mit metallischem Kalium nach folgender Reaktionsgleichung:

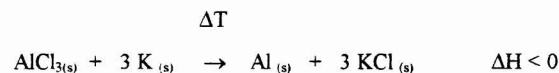


Abb. 1 F. Wöhler stellt am 22.10.1827 Aluminium her (Aluminium-Zentrale e.V. Düsseldorf)

Geräte:

- Dreifuß mit Drahtnetz
- Porzellantiegel mit Deckel
- Bunsenbrenner
- Bechergläser
- Filtertrichter
- Faltenfilter
- Trockenschrank

Chemikalien:

- Wasserfreies Aluminiumchlorid
- Kaliummetall (die im Umgang mit Alkalimetallen erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen treffen: Schutzhandschuhe, Schutzbrille, Arbeiten im Abzug, Alkalimetallreste in Butanol beseitigen!)

Durchführung:

In einen Glühtiegel aus Porzellan bringt man 1,33g wasserfreies AlCl_3 und ein von seiner Oxidschicht befreites Stück Kalium (1,2g). Der Porzellantiegel wird auf ein über einen Dreifuß gelegtes Drahtnetz gestellt, mit einem Deckel zugedeckt und vorsichtig mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Nach einiger Zeit erfolgt die Umsetzung. Man beobachtet zunächst starke Rauchentwicklung und dann ein kurzes Aufblodern begleitet von einem zischenden Geräusch. Nachdem der Tiegel abgekühlt ist, wird er in ein mit Wasser gefülltes Becherglas getaucht und so der Inhalt herausgelöst. Der im Wasser suspendierte Tiegelinhalt wird abfiltriert, der Filterrückstand im Trockenschrank bei ca. 100°C getrocknet. Der getrocknete Rückstand läßt deutlich metallisch glänzende Aluminiumkörnchen erkennen.

Die Aluminium-Darstellung nach Wöhler konnte nicht zur großtechnischen Herstellung von Aluminium genutzt werden, da die Kosten zur Bereitstellung beider Reaktanden in reiner Form zu hoch waren (vgl. Tab 1).

Erst der Kalk-Soda-Aufschluß von Bauxit (*Deville, Le Chatelier* 1869) brachte einen großen Fortschritt in der Al_2O_3 -Gewinnung.

	Preis pro kg Aluminium
Wöhler-Synthese (1827)	ca. 4800 DM
Bayer-Verfahren (1886)	ca. 2 DM

Tab.1 Preisvergleich nach heutigem Geldwert

1885 erlangte Aluminium als neuer metallischer Werkstoff Weltbedeutung: *Saint-Claire Deville*, der Vater der ersten technischen Aluminium-Gewinnung, machte durch seine elektrolytische Darstellung von Aluminium und durch Vorträge (*l'argent de l'argile* (franz.) = Silber aus Ton) Aluminium als neuen metallischen Werkstoff in der Welt bekannt.

1886 setzten *Heroult* und *Hall* die Grundlage zur schmelzflußelektrolytischen Darstellung und schafften damit die Ausgangsbasis für die weltweite industrielle Expansion der Aluminium-Produktion und Verwendung.

1887 entwickelte der österreichische Chemiker *K.J. Bayer* das sogenannte „Bayer-Verfahren“ (Schmelzflußelektrolyse mit Kryolith). Dieses Verfahren wird bis heute zur großtechnischen Herstellung von Aluminium angewendet.

Mit Beginn des 20igsten Jahrhunderts finden Aluminium und seine Legierungen zunehmend weltweite Verbreitung in der Technik und im alltäglichen Gebrauch. So betrug der Pro-Kopf-Verbrauch an Hütten- und Umschmelzaluminium 1984 in der Bundesrepublik Deutschland fast 23 kg (vgl. Abb.5), der Gesamtverbrauch 1 511.600 t.

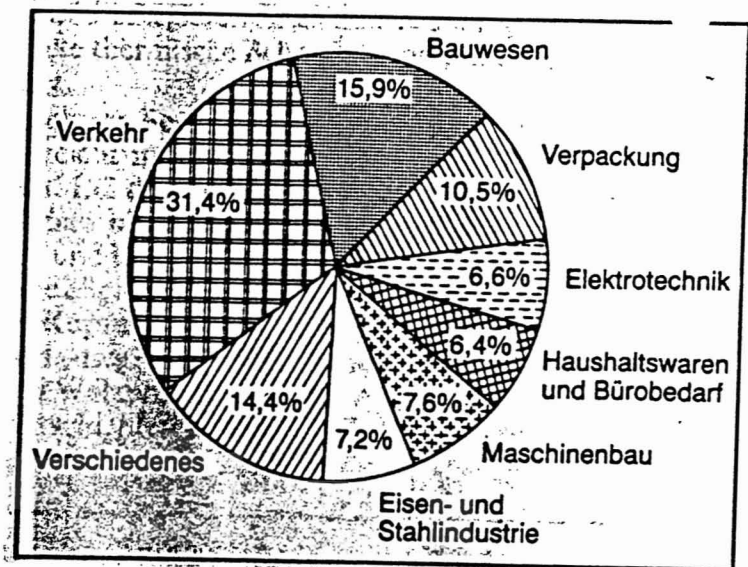


Abb 2 zeigt die prozentuale Aufteilung auf die einzelnen Anwendungsgebiete

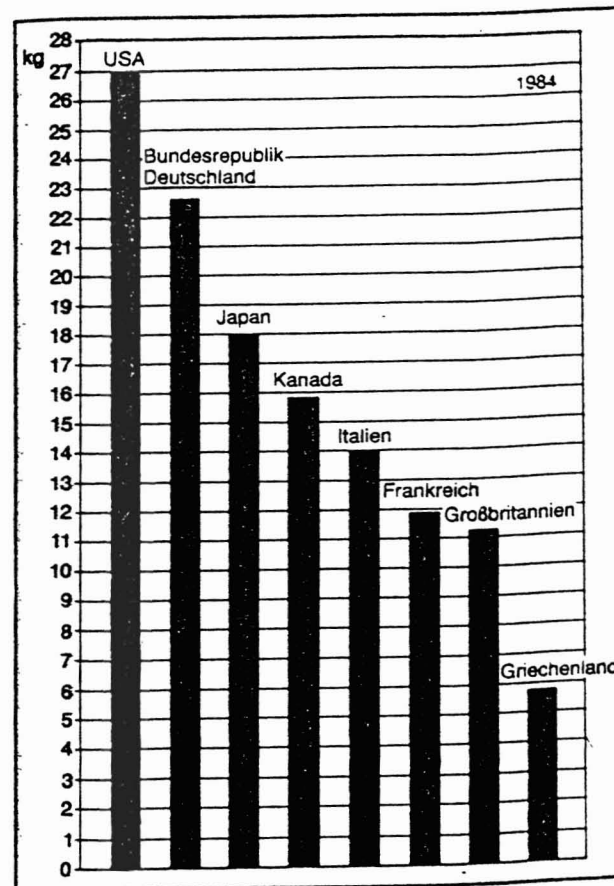


Abb.5. Pro-Kopf-Verbrauch an Hütten- und Umschmelz-Aluminium

2. Beständigkeit gegen chemische Passivierung

2.1 Natürliche Passivierung

Die hervorragenden physikalischen und chemischen Werkstoffeigenschaften haben Aluminium und seine Legierungen nach Stahl zu dem wichtigsten Gebrauchsmetall werden lassen. Hier sind besonders die geringe Dichte ($d = 2,669 \text{ g/cm}^3$), die gute Gieß- und Umformbarkeit, die hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit sowie die ausgezeichnete chemische Beständigkeit hervorzuheben.

V 2: Reaktion von passiviertem und aktiviertem Aluminium mit Perhydrol

Versuch 2 soll die chemische Beständigkeit von Aluminium demonstrieren und deren Ursache verdeutlichen.

Geräte:

- vier große Reagenzgläser
- Stativmaterial
- großes Becherglas
- Meßzylinder
- Pinsel

Chemikalien:

- Aluminiumfolie
- Quecksilber(II)-chlorid
- verdünnte Salzsäure
- Wasserstoffperoxid ($w = 30\%$)

Herstellung von amalgamierter Alu-Folie:

Man verreibt auf einer Alu-Folie mit einem Pinsel ca. 2 ml einer Mischung aus verdünnter Salzsäure und kaltgesättigter Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (Verhältnis 1:1) bis die Oberfläche wieder trocken erscheint.

Durchführung:

Man befestigt nebeneinander vier große Reagenzgläser. In jedes füllt man 20 ml H_2O_2 . In die ersten zwei bringt man unbehandelte Alu-Folie. In eines der beiden Reagenzgläser gibt man später eine Spatelspitze festes Quecksilber(II)-chlorid. In das dritte Reagenzglas gibt man amalgamierte Alu-Folie in das vierte zur Blindprobe nur eine Spatelspitze Quecksilber(II)-chlorid.

Beobachtung:

Im Reagenzglas mit amalgamierter Alu-Folie erfolgt nach kurzer Induktionszeit eine sich autokatalytisch steigernde Zersetzung von Wasserstoffperoxid. Bei dem freigesetzten Gas handelt es sich um Sauerstoff. Die Alu-Folie wird während der Reaktion völlig umgesetzt. Bei Zugabe einer Spatelspitze festen Quecksilber(II)-chlorids zu unbehauelter Alu-Folie findet nur dort eine Reaktion statt, wo feste Quecksilber(II)-chloridkristalle auf die Alu-Folie treffen. Mit unbehauelter Alu-Folie allein tritt keine Reaktion ein, ebenfalls nicht mit Quecksilber(II)-chlorid allein.

Deutung:

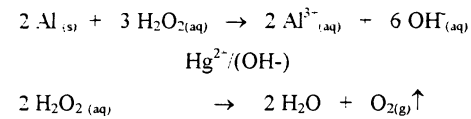
Bei längerem Liegen an der Luft bildet sich auf Aluminium-Metall eine lückenlose, mindestens monomolekulare Oxidhaut, so daß das Metall passiviert wird. Die Oxidschichtdicke liegt zwischen 0,001 und 0,1 μm . Passiviertes Metall zeigt ein stark verringertes Reaktionsvermögen. So reagiert Aluminium trotz seines unedlen Charakters (Standardpotential: $\epsilon^\circ = -1,61 \text{ V}$) weder mit Wasser noch mit kalter Salpetersäure. Aluminiumwerkstoffe sind somit viel besser gegen Zerstörung durch Korrosion geschützt als z.B. Eisen- oder Stahlwerkstoffe.

Passivierung von Aluminium	
kalte oxidierende Säuren	$2 \text{Al}_{(s)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 6 \text{OH}^{-}_{(aq)}$ $2 \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 6 \text{OH}^{-} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Wasser/ verdünnte Laugen (pH 7-8,5)	$\text{Al}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}^{3+}_{(aq)} + \text{H}_2 + 2 \text{OH}^{-}$ $2 \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 6 \text{OH}^{-} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
verdünnte Säuren (pH 7-4,5)	$\text{Al}_{(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^{+} \rightarrow \text{Al}^{3+}_{(aq)} + \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 6 \text{OH}^{-} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Luft	$4 \text{Al}_{(s)} + 3 \text{O}_2 + x \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Durch Amalgamierung (Reaktion mit Quecksilber(II)-salzen) läßt sich die Passivierung jedoch leicht aufheben:

Aufhebung der Passivierung	
in Gegenwart von Hg²⁺-Ionen	$3 \text{HgCl}_{2(aq)} + 2 \text{Al}_{(s)} \rightarrow 3 \text{Hg}_{(s)} + 2 \text{AlCl}_{3(aq)}$ <ul style="list-style-type: none"> - Aluminium-Quecksilber-Legierung - Amalgamoberfläche verhindert Bildung einer durchgehenden Oxidhaut - Reaktion gemäß Stellung in der Spannungsreihe
konz. Säuren	$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}_3\text{O}^{+} \rightarrow \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{H}_2\text{O} \text{ (Salz)}$
konz. Laugen	$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + \text{OH}^{-} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]^{-}_{(aq)} \text{ (Aluminat)}$

Unter katalytischer Zersetzung von Wasserstoffperoxid wird amalgamierte Alu-Folie vollständig umgesetzt:



2.2. Künstliche Passivierung - Eloxal-Verfahren

Um die idealen Werkstoffeigenschaften des Aluminiums noch zu erhöhen, wurden Methoden entwickelt, die natürlich gebildete Oxidschicht künstlich zu verstärken. Dadurch können Aluminiumwerkstoffe noch besser vor Korrosion geschützt werden. Eines der gebräuchlichsten unter diesen Schutzverfahren ist das sogenannte „Eloxal-Verfahren (Elektrolytische Oxidation von Aluminium)“.

V 3.1.: Eloxal-Verfahren

Bei dieser „Anodischen Oxidation“ wird die Anode als sehr starkes Oxidationsmittel eingesetzt und durch die Wirkung des elektrischen Stroms die Oxidschicht des Aluminiums verstärkt; die entstehende Oxidschicht besitzt ca. 100fache Stärke.

Geräte:

- Gleichstrom-Spannungsquelle
- Amperemeter
- 2 Krokodilklemmen
- 3 Verbindungskabel
- Graphit-Elektrode
- Becherglas
- Stativmaterial

Chemikalien:

- Aluminiumblech
- Oxalsäure-Lösung (w= 0,10)
- Aceton

Versuchsdurchführung:

Das gereinigte Alu-Blech wird als Anode geschaltet und mit der Graphit-Elektrode (Kathode) in das Becherglas getaucht. Im Becherglas befindet sich als Elektrolyt die Oxalsäure-Lösung. Bei ca. 1-3 A/dm² Stromstärke und 12-40 V Spannung wird 30 min elektrolysiert. Anschließend wird das Aluminiumblech aus der Lösung genommen und abgespült

Beobachtung:

Während der Elektrolyse kann man Gasentwicklung an der Graphit-Elektrode beobachten.

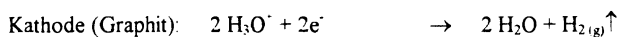
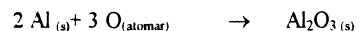
Der in die Elektrolyt-Lösung eingetauchte Teil des Alu-Blechs ist nach Beendigung der Elektrolyse mit einer goldgelben Schicht überzogen.

Deutung:

Anfangs bildet sich eine dichte Schicht, die sogenannte Grundschrift, die fest mit dem Metallverband verbunden ist. Ihre Dicke beträgt etwa 0,0014 µm/Volt.

Im äußeren Drittel dieser Grundschrift wird Aluminiumoxid gebildet, indem Aluminium mit dem beim Anodenvorgang entstehendem atomaren Sauerstoff reagiert.

An der Graphitelektrode findet Wasserstoffentwicklung statt.



Im weiteren Verlauf der Anodisierung kommt es zu stellenweise Rücklösung der Oxidhaut durch den Elektrolyten, so daß die poröse sogenannte Deckschrift entsteht. Durch diese Poren können die Elektrolytionen praktisch bis zur immer weiter ins Metall hineinwandernden Grundschrift gelangen und dort weiter zur Oxidbildung beitragen. Die Beschaffenheit dieser Deckschrift hängt im Gegensatz zur Grundschrift stark von der Beschaffenheit des Elektrolyten ab. Bei Verwendung von Oxalsäure werden härtere Schichten mit kleineren Poren ausgebildet.

Im äußeren Teil der Grundschrift können folgende Reaktionen ablaufen:



(4) Bildung von Aluminiumoxalat einer nicht definierten Zusammensetzung

V 3.2.: Verdichten der Oxidschicht (Sealing)

Chemikalien/Geräte:

- entionisiertes Wasser
- Heizplatte

Versuchsdurchführung:

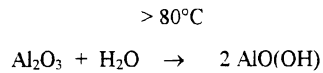
Man taucht ein frisch eloxiertes Alu-Blech in ein Becherglas mit siedendem, destilliertem Wasser. Nach zehnminütigem Kochen spült man unter kaltem Leitungswasser ab und reibt das Blech mit einem Tuch trocken.

Deutung:

Die im Anodisierbad erzeugten Oxidschichten sind noch wenig beständig gegenüber Witterungseinflüssen. Beim Sealing werden die Poren der porösen Deckschrift verschlossen, d.h. die Oxidschicht wird verdichtet. Die Verdichtung erfolgt durch Behandlung mit heißem, entionisiertem Wasser bzw. Wasserdampf. Dabei bilden sich in

der Aluminiumoxidschicht voluminöse Aluminiumhydroxidgale, die die Poren verschließen. Die gesamte Oxidschicht wird dadurch zu einer nichtleitenden schützenden Barriere wird.

Den Prozeß kann man mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:



Eloxiertes Aluminium ist zusätzlich beständig gegen Seewasser, Alkalilaugen und Säuren.

Das Eloxal-Verfahren wird u. a. angewendet bei Aluminium-Drähten, Haushaltsgeräten aus Aluminium und zur elektrischen Isolierung von Kondensatorenplatten.

V 3.3.: Einfärben der Eloxalschicht

Geräte:

- Becherglas
- Heizplatte

Chemikalien:

- eloxiertes Aluminiumblech (nicht verdichtet)
- Farbstoff (z.B. Eosin rot)

Versuchsdurchführung:

In einem 400 ml Becherglas bereitet man mit destilliertem Wasser eine kräftig rote Eosinlösung und erhitzt diese bis zum Sieden. In die ca. 95°C heiße Farbstofflösung taucht man frisch eloxiertes Alu-Blech. Nach ca. 5-10 min ist der Färbeprozess abgeschlossen

Deutung:

Farbige Oxidschichten können durch Einlagerung von organischen Farbstoffen in die Poren der Deckschicht von frisch eloxierten Alu-Metallen erzielt werden. Der Farbstoff besitzt polare Gruppen, welche in Wechselwirkung mit der polaren Oberfläche des Aluminiums treten. Auf diese Weise wird der Farbstoff in den Poren der porösen Deckschicht eingelagert. Das Färben muß vor dem Verdichten der Oxidschicht geschehen, da während des „Sealing-Prozesses“ die Poren verschlossen werden.

V 3.4.: Reaktion von eloxiertem und nicht eloxiertem Alu-Blech mit Salzsäure

Geräte:

- Zwei Bechergläser
- Schmirgelpapier,

Chemikalien:

- Eloxiertes Aluminiumblech
- Aluminiumblech
- Salzsäure (halbkonzentriert)
- Aceton

Versuchsdurchführung:

Beide Bechergläser werden mit halbkonzentrierter Salzsäure gefüllt und die beiden Alu-Bleche hineingestellt. Das unbehandelte Alu-Blech wird zuvor abgeschmirgelt und mit Aceton entfettet.

Beobachtung:

Nach ca. 1 min kann man im Becherglas mit unbehandeltem Alu-Blech Gasentwicklung beobachten. Das Alu-Blech wird langsam vollständig umgesetzt, während das eloxierte Alu-Blech in halbkonzentrierter Salzsäure keine Reaktion zeigt.

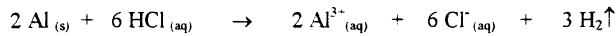
Deutung:

Durch die künstliche Verdickung der Oxidhaut ist das eloxierte Alu-Blech im Gegensatz zu dem unbehandelten Alu-Blech vor Säureangriff geschützt:

a) eloxiert:



b) nicht eloxiert:



3. Anwendung von Aluminium und Alu-Verbindungen im Alltag

3.1. Aluminium-Legierungen

Neben vielen positiven Werkstoffeigenschaften besitzt Reinaluminium nur eine sehr geringe Bruchfestigkeit. Durch Zulegieren einiger Prozente anderer Metalle und gleichzeitiger Anwendung geeigneter Umform- und Wärmebehandlungen lassen sich jedoch Alu-Legierungen mit deutlich gesteigerten Festigkeitswerten herstellen. (vgl. Tab. 1). Für Konstrukteure kommt der massenspezifischen Festigkeit eines Werkstoffes, d. h. dem Verhältnis zur Dichte eine besondere Bedeutung zu. Diese ist im Vergleich zu Stahl bei Werkstoffen aus Alu-Legierungen recht günstig und ermöglicht erhebliche Gewichtseinsparungen, beispielsweise bei Flugzeugen sowie Straßen- und Schienenfahrzeugen. In der Praxis liegen die Gewichtseinsparungen beim Einsatz von Alu-Legierungen gegenüber Stahl bei etwa 50%.

	Aluminiumlegierungen	Reinaluminium
Bruchfestigkeit [N/mm ²]	400-600	40-60

Tab 1 Bruchfestigkeit von Reinaluminium und Alu-Legierungen

wichtige Legierungen	Eigenschaften/Verwendung
AlMn AlMg AlMgMn	- hervorragende Korrosionsbeständigkeit - sehr gute Verformbarkeit/Schweißbarkeit - technisch anodisierbar - eloxierbar - Einsatz für hochbeanspruchte Konstruktionen
AlCu AlCuMg AlZnMgCu	- höchste Festigkeitswerte - deutlich geringere Korrosionsbeständigkeit - Einsatz Luftfahrzeugbau
AlZnMg	- sehr gute Schweißbarkeit - Einsatz bei Schweißkonstruktionen

Tab 2: Alu-Legierung und deren Eigenschaften/Verwendung

V 4: Nachweis von Eisen als Legierungsbestandteil von Alu-Folie

Auch die gebräuchliche Haushaltsaluminiumfolie besteht aus einer Alu-Legierung. Man kann sehr leicht Eisen als Legierungsbestandteil nachweisen. Alu-Folie enthält ebenfalls Mangan als Legierungsbestandteil.

Durch Zulegieren von Eisen und Mangan werden die mechanischen Eigenschaften (z.B. Reißfestigkeit) der Alu-Folie verbessert.

Geräte:

- Becherglas
- Heizplatte
- Glasfilter
- Filterpapier

Chemikalien:

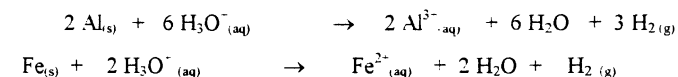
- Salzsäure, $w = 0,10$
- konz. HNO_3
- Alu-Folie
- destilliertes Wasser
- Ammoniumrhodanit

Versuchsdurchführung:

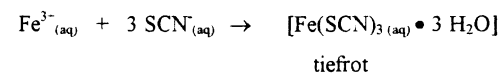
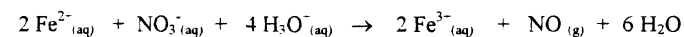
In einem Becherglas werden 0,5-1g Alu-Folie mit 20 ml Salzsäure versetzt; dabei wird vorsichtig erwärmt. Der Lösung werden noch einige Tropfen konz. Salpetersäure zugesetzt. Vom verbleibenden Rückstand wird abfiltriert und 2 ml der erhaltenen Lösung 1:1 mit destilliertem Wasser verdünnt. Man gibt dazu einige Tropfen Ammoniumrhodanit-Lösung; bei Anwesenheit von Fe^{3+} -Ionen entsteht eine tiefrote Lösung.

Folgende Reaktionen finden statt:

a) Auflösen von Alu-Folie in Salzsäure:



b) Nachweis von Eisenionen:



3.2. Zeolith A - Ersatzstoff für Polyphosphate in Waschmittel

Bis in die Siebziger Jahre dieses Jahrhunderts wurden Waschmitteln Polyphosphate zugesetzt. Diese tragen (u.a. waschtechnischen Vorteilen) durch komplexe Bindung mehrwertiger Metallkationen (insbesondere $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Ionen) zur „Wasserenthärtung“ des Waschwassers bei. Waschmaschinen konnten so vor Kalkablagerungen geschützt werden. Die Polyphosphate sind jedoch, mit dem Waschwasser ins Abwasser und schließlich in freie Gewässer gelangt, für Eutrophierung von Seen und Flüssen mitverantwortlich und mußten deshalb aus den Waschmitteln entfernt werden. Auf der Suche nach einem geeigneten Ersatzstoff erwiesen sich Zeolithe und insbesondere Zeolith A als waschtechnisch und ökologisch günstiger Austauschstoff.

Zeolith A:

Zeolith A ist ein Alumo-Gerüstsilicat. In ihm sind wie in allen Zeolithen die Si^{4+} -Ionen im SiO_4 -Gitter teilweise durch Al^{3+} -Ionen ersetzt. Der dadurch entstehende negative Ladungsüberschuß wird durch Einbau von Alkali- bzw. Erdalkalitionen ausgeglichen.

Struktur:

Im Zeolith A sind Kuboktaeder über viergliedrige Ringe miteinander verbunden, so daß ein Gitter aus Kuboktaedern entsteht (vgl. Abb1).

Zusammensetzung der Elementarzelle	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ [Mol-Verhältnis]
Na ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂] • 27 H ₂ O	2,0 - 2,5

Tab.1. Zusammensetzung der Elementarzelle des Zeolithen A

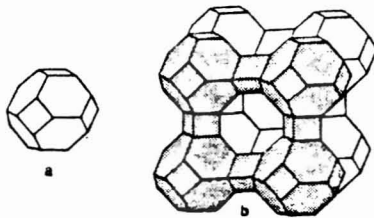


Abb. 1 Kuboktaeder (a) und Verknüpfung der Kuboktaeder im Zeolith A (b)

Im Inneren eines jeden Würfels entsteht ein Hohlraum, der sog. α -Käfig, der einen Raumdiagonaldurchmesser von 1,10 nm besitzt. In diesem Hohlraum werden die Alkali- bzw. Erdalkalitionen gebunden. Eindringen können in diesen α -Käfig solche Teilchen, die durch die 6 Fenster in den Hohlraum gelangen können. Je genauer die Größe des zu bindenden Teilchens der Größe des α -Käfigs gleicht, desto fester werden die Teilchen im Hohlraum eingeschlossen.

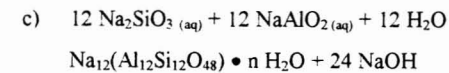
Der Hohlraum des Zeolithen A ist so konstruiert, daß zwar Na⁻ - und K⁻-Ionen gebunden werden, Ca²⁻ - und Mg²⁻-Ionen jedoch die passenderen Teilchen sind und schon gebundene Na⁻ - und K⁻-Ionen verdrängen können. Zeolith A zeigt also ionenaustauschende Wirkung und kann wie Polyphosphate zur Wasserenthärtung beitragen.

Herstellung von Zeolith A.

a) Gewinnung der Ausgangsmaterialien:



b) Synthese, formal:



V 4 : Zeolithe als Ionenaustauscher

In diesem Versuch soll die ionenaustauschende Wirkung des Zeolithen A demonstriert werden. Dazu wird die Konzentration an Mg²⁻- und Ca²⁻-Ionen in Leitungswasser einmal mit und einmal ohne Zusatz von Zeolith A bestimmt. Zu 100 ml Leitungswasser werden 300 mg Zeolith A zugesetzt. Das Verhältnis 3:1 entspricht in etwa dem Verhältnis von Zeolith A in Waschmitteln zu dem für einen Waschgang benötigten Waschwasser. Der Versuch zeigt damit, wie effektiv Zeolith A das Waschwasser von Calcium- und Magnesiumionen befreit.

V 4.1.: Bestimmung der Konzentration an Me^{2+} -Ionen im Leitungswasser

Geräte:

- Bürette
- Meßpipette
- Magnetrührer
- Saugflasche
- Glasfritten
- Vakuumpumpe

Chemikalien:

- EDTA-Lösung, $c = 0,01$ M
- Zeolith A
- Salzsäure, $c = 2$ M
- konz. Ammoniak
- Erio T-Puffertabletten

Versuchsdurchführung:

100 ml Leitungswasser werden mit 2-3 Tropfen 2 M Salzsäure versetzt; zur Vertreibung von Kohlendioxid wird eine Minute gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung zunächst mit einer Indikatortablette und anschließend mit 10 ml konz. Ammoniak versetzt. Danach wird mit 0,01 M EDTA-Lösung bis zum Umschlag titriert. Wenn die Tablette Methylorange enthält, wird der Endpunkt der Titration durch den Umschlag von rotorange nach grün angezeigt, der eigentliche Komplexindikator schlägt von rot nach blau um.

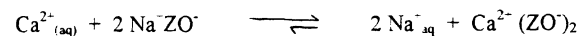
Bei der zweiten Titration gibt man zu dem Leitungswasser 300 mg Zeolith A und läßt ca. 5-10 min rühren. Nach dem Absaugen des Zeolithen fährt man fort wie oben beschrieben.

Ergebnis:

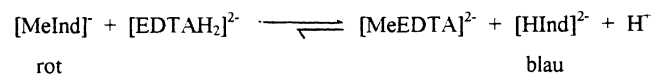
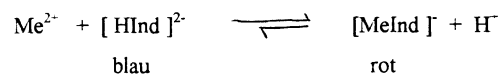
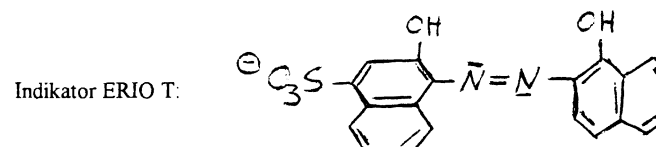
Ohne Zusatz von Zeolith A benötigt man etwa 15 ml EDTA-Lösung nach Zusatz von Zeolith A nur noch ca. 0,3 ml.

Deutung:

Die Calcium- und Magnesium-Ionen werden anstelle der Natrium-/Kalium-Ionen in den Zeolithen eingebaut und somit der Lösung entzogen:



Reaktionen des Indikators:



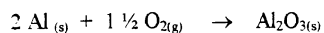
4. Wirtschaftlicher Umgang mit dem Rohstoff Aluminium

4.1.: Recycling von Aluminium

Zur Herstellung von Aluminium aus Bauxit ist ein sehr großer Aufwand an Rohstoffen und Energie notwendig, der allein 24-30% der Gesamtkosten betragen. Deshalb ist es allein aus volkswirtschaftlichen Gründen sinnvoll, anfallenden Alu-Schrott wieder einzusetzen. Das Umschmelzen von Alu-Schrott erfordert allein weniger als 10% der Energie, die zur Gewinnung von Aluminium aus Bauxit erforderlich ist. Zusätzlich resultieren Entlastungen für die Umwelt, die sich aus der verringerten Produktion von Primäraluminium und einer Verringerung von Müll ergeben.

V 6: Umschmelzen von Alu-Schrott

Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit von Aluminium kann Alu-Schrott nicht einfach eingeschmolzen werden. Es würde sich sofort Aluminiumoxid bilden:



Die Schmelztemperatur von Al_2O_3 liegt bei über 2000°C , d. h. der Energieaufwand, der zum Einschmelzen notwendig ist, wäre viel zu groß

Es ist deshalb erforderlich, Luftzutritt zum geschmolzenen Metall auszuschließen und Oxidschichten zu entfernen, die sonst das Zusammenfließen des geschmolzenen Metalls verhindern. Man nimmt dazu Salzgemische, die nicht nur die o.g. Anforderungen erfüllen, sondern es gleichzeitig ermöglichen, die hohe Schmelztemperatur der Komponenten zu senken.

Geräte:

- Muffelofen
- Porzellantiegel
- Tiegelzange
- Magnesiumrinne
- Hammer

Chemikalien:

- Alu-Folie
- Natriumchlorid
- Natriumfluorid
- Kaliumchlorid

Zusammensetzung des Flußmittels:

45% NaCl (Smp. 800°C)	Eutektisches Gemisch:
45% KCl (Smp. 770°C)	Schmelztemperatur $\approx 610^\circ\text{C}$
10% NaF (Smp. 992°C)	

Versuchsdurchführung:

In einer Porzellanschale werden 2g NaF, 9g NaCl und 9g KCl fein zermörsert und das Salzgemisch in einen Porzellantiegel gegeben. Den Tiegel gibt man in einen auf 700°C erhitzten Muffelofen und läßt das Salzgemisch schmelzen (Dauer: 5-10 min). In die Schmelze gibt man mindestens 2g zu kleinen Kugeln geformte Alu-Folie und rührt mit einer Magnesiumrinne gelegentlich um. Nach etwa 10 min ist der Umschmelzprozeß beendet. Nachdem der Tiegel abgekühlt ist, nimmt man den Schmelzkuchen mit einem Spatel heraus und zerschlägt ihn mit einem Hammer. Das Aluminium ist zu einer Kugel zusammengeschmolzen.

Deutung:

Die Wirkung eines Salzgemisches als Flußmittel beruht nicht unbedingt darauf, daß es die das Metall umschließende Oxidhaut auflöst. Das Aufreißen der Oxidhaut beruht im wesentlichen auf den unterschiedlichen Grenzflächenspannungen zwischen Flußmittel und Oxidschicht einerseits und der Oxidschicht und dem flüssigen Aluminium andererseits. Dadurch wird ein Eindringen von Flußmittel zwischen Oxidhaut und Aluminium unter Aufnahme des Oxids durch das Flußmittel möglich. Eine echte Löslichkeit des Aluminiumoxids im Flußmittel soll erst bei Temperaturen von über 900°C eintreten.

5. Literaturangaben

- [1] Praxis der Naturwissenschaften Chemie(PdN-Ch) 3/35 1986
- [2] PdN-Ch 26/7 1977
- [3] PdN-Ch 8/39 1990
- [4] Naturwissenschaften im Unterricht Chemie (NiU-PC) 36 1988, Nr. 37
- [5] NiU-PC 35 1987 Nr. 25
- [6] Chemie in unserer Zeit, 20. Jahrgang 1986/Nr. 4 (Sonderdruck)
- [7] E. Gerstner: Skriptum zum Anorganisch-Chemischen Praktikum für Lehramtskandidaten, Marburg 1989