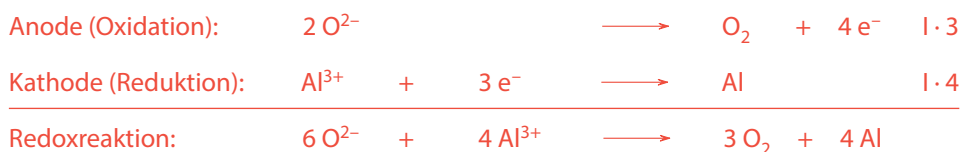


## 15.7 Exkurs: Elektrolysen in der Technik

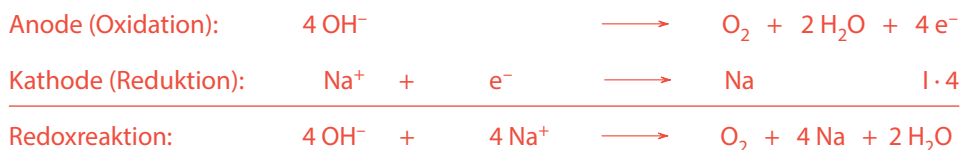
### Die Gewinnung von Aluminium, Magnesium und Natrium

Weil die Valenzelektronen in den Atomen nur schwach gebunden sind, tritt Aluminium nicht als freies Element auf. Es ist aber das dritthäufigste Element der Erdkruste und des Erdkörpers sowie ein wichtiger Bestandteil vieler Silicate (Salze des Aluminiums). Weil Aluminium in den Silicaten, wie z. B. im Feldspat, nur in relativ kleinen Konzentrationen und immer in sehr feiner Verteilung vorkommt, eignen sich Silicate nicht zur Gewinnung des Metalls. Das wichtigste Rohmaterial zur Aluminiumgewinnung ist vielmehr Bauxit, ein Mineral, das neben anderen Oxiden wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  u. a. 55 bis 65 Prozent Aluminiumoxid (Tonerde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) enthält. Die wichtigsten Vorkommen liegen in Südfrankreich (Les Baux; namensgebend), Italien, Serbien, Russland, USA, Australien u. a.

Die Tonerde hat aufgrund der Gitterenthalpie ( $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen) eine so hohe Schmelztemperatur ( $t_m = 2045^\circ\text{C}$ ), dass sie nur unter sehr hohem Energieaufwand geschmolzen und elektrolysiert werden kann. Man löst sie deshalb in geschmolzenem Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), der in Grönland als Mineral vorkommt, heute aber meist synthetisch hergestellt wird. Die Mischung hat eine deutlich tiefere Schmelztemperatur als Tonerde, sodass die Elektrolyse bei 950 bis 1000  $^\circ\text{C}$  stattfinden kann.



In ähnlicher Weise werden Magnesium und Natrium hergestellt, Magnesium aus einer  $\text{MgCl}_2$ -Schmelze, Natrium aus einer Schmelze von  $\text{NaOH}$  oder  $\text{NaCl}$ . Die Schmelzelektrolyse von  $\text{NaOH}$  hat den Vorteil, dass sie sich bei niedrigerer Temperatur durchführen lässt als jene vom  $\text{NaCl}$ . Doch muss dann das kathodisch entstehende Metall sorgfältig vom Wasser getrennt werden, das an der Anode durch Oxidation von  $\text{OH}^-$ -Ionen entsteht. Natrium und Wasser würden sofort zu Natriumhydroxid reagieren.



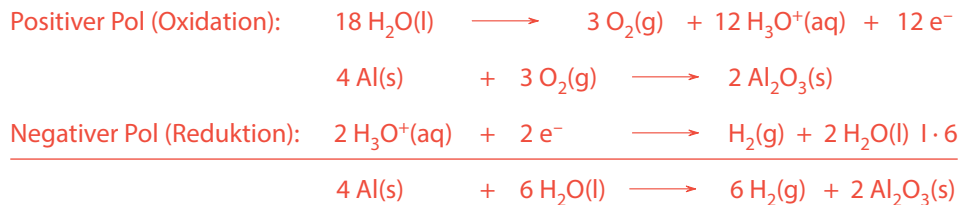
### Oxidation von Aluminium an einer positiven Elektrode, «Eloxal-Verfahren»

Aluminium ist, entsprechend seinem Standard-Redoxpotenzial  $E^0 = -1.66 \text{ V}$ , ein guter Elektronendonator. An der Luft reagiert das Metall deshalb sehr rasch zu Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die transparente Oxidschicht ist, im Gegensatz zu jener bei Eisen, fest mit dem Grundmaterial verbunden und schützt dadurch das Aluminium vor Korrosion (Abschnitt 15.5). Um diesen Schutz zu verstärken, wurde

ein elektrolytisches Verfahren entwickelt, das man als Eloxierung bezeichnet: Verstärkung von Oxidschichten auf Metallen.

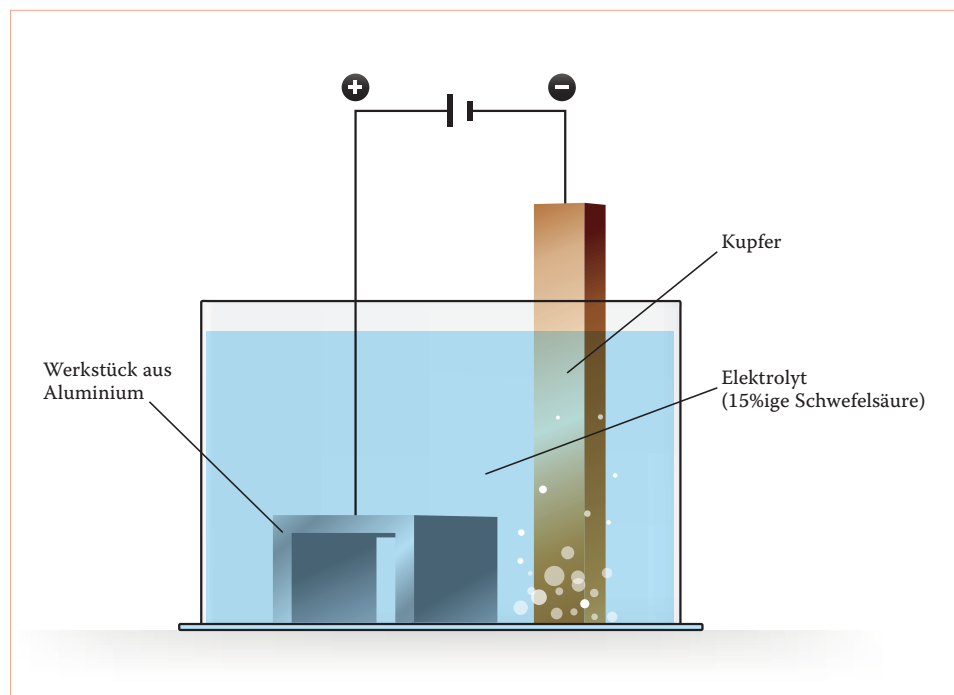
Beim Eloxal-Verfahren (**E**lektrolytische **O**xidation von **A**luminium) wird die bei Aluminium stets vorhandene Oxidschicht (ca. 0.003 mm) an einer positiven Elektrode erheblich verstärkt. In der Praxis verwendet man neben dem Aluminium-Werkstück, das den positiven Pol bildet, eine negative Elektrode aus Stahl oder Kupfer und meistens 15%ige Schwefelsäure als Elektrolyt. Am negativen Pol scheidet sich elementarer Wasserstoff ab, während die Oberfläche des Werkstücks am positiven Pol oxidiert wird. Dadurch lässt sich die Dicke der Oxidschicht bis auf etwa 0.03 mm erhöhen. Der metallische Charakter des Metalls bleibt jedoch erhalten, da, wie bereits erwähnt, die Oxidschicht transparent ist. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber einem Farbanstrich zum Schutz vor Umwelteinflüssen. Aluminium ist u. a. deswegen in der Industrie und Architektur ein viel verwendeter Werkstoff.

Eigentlich sollte sich das Aluminium am positiven Pol auflösen, da das Metall ein stärkerer Reduktor ist als das Wasser. Die natürliche Oxidschicht schützt Aluminium aber auch gegenüber der Stromquelle, die die Elektronen abzieht; das Aluminium ist passiv. Deshalb bildet sich dort Sauerstoff, der mit dem Aluminium zum Oxid reagiert.

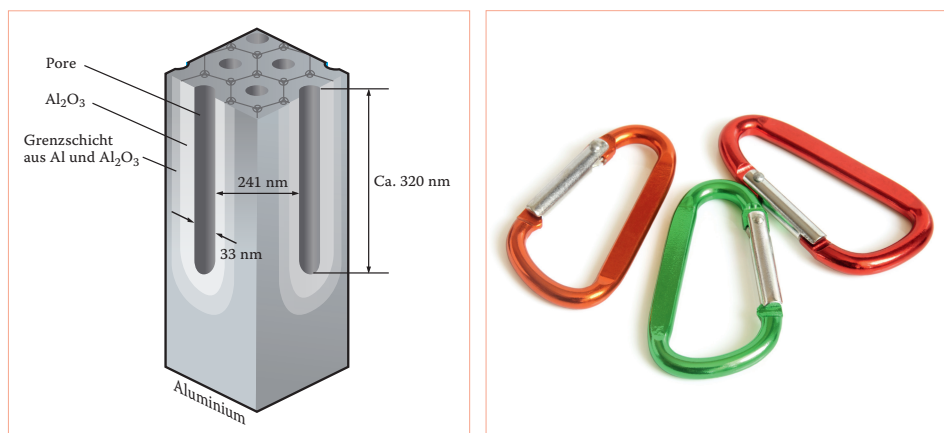


**Abb. 15.12**

Schema des Eloxal-Verfahrens



Die 15%ige Schwefelsäure löst das gebildete Oxid teilweise auf, sodass eine Schicht mit poröser Struktur entsteht (Abb. 15.13). In diese Poren kann man fast beliebige organische farbige Stoffe, Kunstharze (verstärkter Korrosionsschutz) oder lichtempfindliche Substanzen (z. B. AgBr) einlagern. Aluminium lässt sich so als Träger lichtempfindlicher Schichten zur Herstellung von Fotos verwenden.

**Abb. 15.13**

Links Struktur der Eloxalschicht, rechts verschiedene gefärbte Eloxalschichten

### Herstellung galvanischer Überzüge

Ein Metallgegenstand lässt sich mit einer dünnen Schicht eines anderen Metalls überziehen, wenn man ihn bei der Elektrolyse als negativen Pol einsetzt und einen Elektrolyten verwendet, der das Überzugsmetall als positives Ion oder als negatives Komplexion enthält (Versilbern, Verchromen, Vernickeln). Dieser Vorgang wird als Galvanisieren bezeichnet. Als positiven Pol wählt man zweckmässigerweise das Überzugsmetall, da so die Konzentration des Elektrolyten praktisch konstant bleibt. Die Abscheidung des Überzugsmetalls sollte langsam erfolgen, damit ein kompakter, auf der Unterlage gut haftender Belag entsteht.

Probleme tauchen beim Galvanisieren immer dann auf, wenn das zu galvanisierende Metall ein stärkerer Reduktor ist als das Überzugsmaterial. Beim Versilbern von Kupfer z. B. könnte folgende Reaktion am negativen Pol eintreten:



Man verwendet deshalb Elektrolyte, die das abzuscheidende Metall in einem Komplex (Exkurs 9.6) enthalten, z. B. als Cyanokomplex beim Versilbern und Vergolden, als Oxokomplex beim Verchromen oder als Hydroxokomplex beim Verzinken. Das Silber-Ion im negativen Komplex, das durch die beiden  $\text{CN}^-$ -Ionen vor den Kupfer-Atomen geschützt ist, wird dann am negativen Pol (!) reduziert; z. B.: Kaliumdicynoargentat(I):  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ).



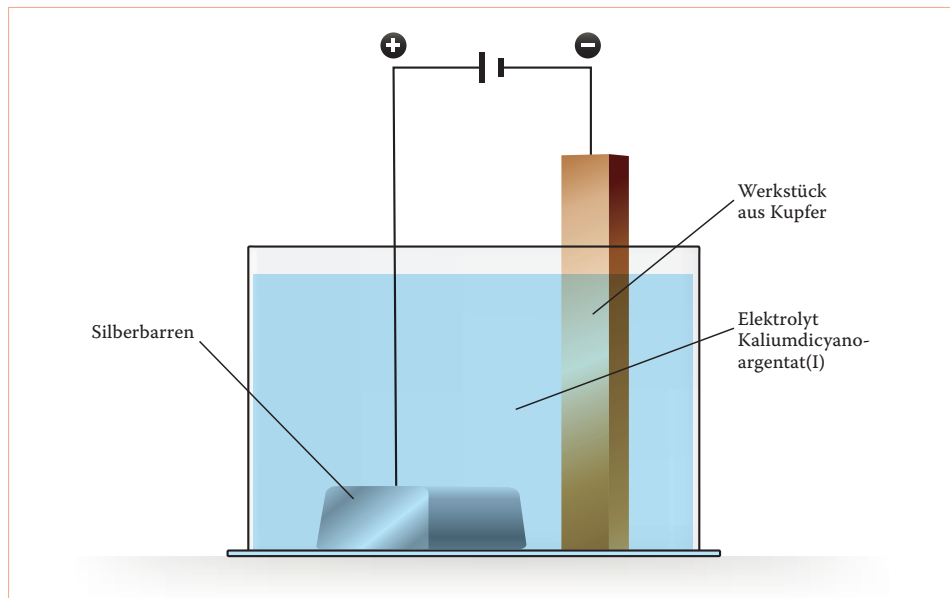

---

Galvanisieren: Abscheiden dünner Metallschichten auf einem Gegenstand

---

Abb. 15.14

Versilbern eines Kupferwerkstücks



## Elektrolytische Raffination

Die Raffination ist ein technisches Verfahren, um Stoffe (Rohstoffe) zu reinigen.

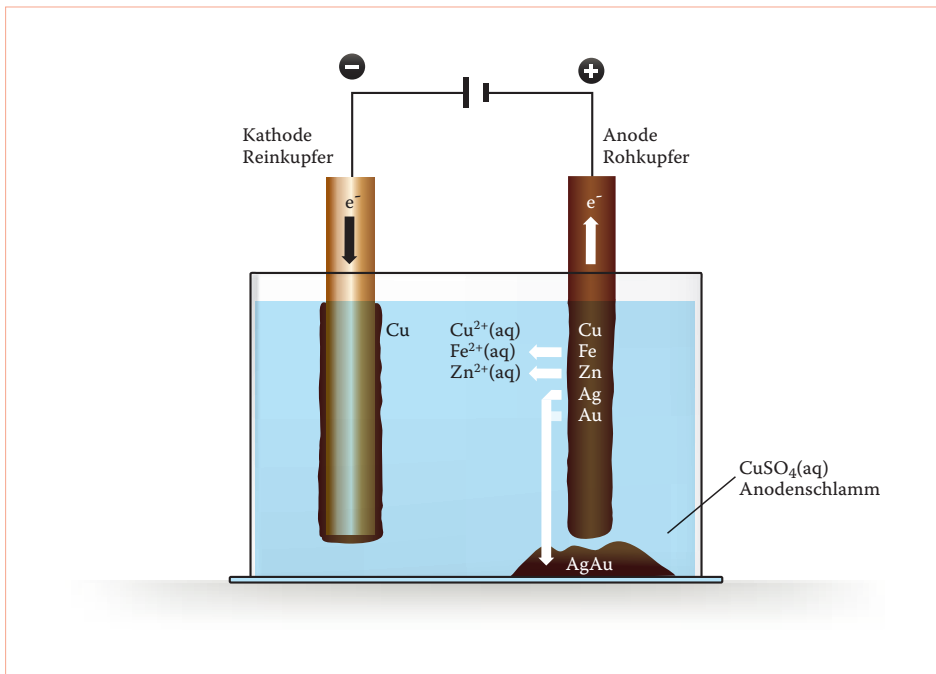
Zur Gewinnung von hochreinem Kupfer, wie es in der Elektrotechnik benötigt wird, elektrolysiert man verdünnte Schwefelsäure mit einer Anode aus Rohkupfer und einer Reinkupfer-Kathode (Abb. 15.15). Rohkupfer enthält unedlere (Zn, Fe) und edlere (Ag, Au) Metalle als Verunreinigungen. Bei der Elektrolyse gehen aus der Anode neben Kupfer die unedleren Metalle als Ionen in Lösung, während sich die edleren Metalle im «Anodenschlamm» absetzen und daraus gewonnen werden können. An der Kathode scheidet sich reines Kupfer ab, da die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen am leichtesten Elektronen aufnehmen.

Anode (Cu, unrein):



Kathode (Cu, rein):



**Abb. 15.15**

Schema der elektrolytischen Raffination von Kupfer

Auch andere Metalle können durch elektrolytische Raffination hochrein hergestellt werden (Au, Ni, Co, Pb, Sn und Al). Im Fall von Aluminium erfolgt die Raffination über eine Schmelze von Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ).

## Zentrale Begriffe zum Exkurs 15.7

- › Tonerde
- › Aluminiumoxid
- › Schmelzelektrolyse
- › Eloxal-Verfahren
- › Galvanisieren
- › Cyanokomplex
- › elektrolytische Raffination