

Versuche über die Elektrolyse eisenhaltiger Aluminium-Zinn-Legierungen, als Modell der elektrolytischen Reinigung von geschmolzenem Aluminium vom Eisen

Von

ROBERT KREMANN

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

LUDWIG LÄMMERMAYR D. J.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Da man bei der Elektrolyse geschmolzener Legierungen wenigstens 50—100° über ihrem Schmelzpunkt arbeiten muß und bei Temperaturen über 700° Eisenelektroden in Lösung gehen, wie aus den Versuchen von R. KREMANN mit ESTER INGE SCHWARZ und SIDY LE BEAU¹ hervorgeht, ist es zweckmäßig, die Wanderung des Eisens, das im chemisch hergestellten Aluminium in geringen Beträgen von zirka 0·2% enthalten ist, in Aluminiumlegierungen, z. B. einer Aluminium-Zinn-Legierung solcher Zusammensetzung zu studieren, die es bequem gestattet, bei Temperaturen unter 700° zu arbeiten. Wir überzeugten uns, daß, in Übereinstimmung mit den Versuchen von R. KREMANN mit ESTER INGE SCHWARZ und SIDY LE BEAU, bei Temperaturen unter 700° die Eisenelektroden in Aluminium-Zinn-Legierungen sich bei Stromdichten von 6 Amp/mm² praktisch nicht mehr auflösten.

In Berücksichtigung der von den obgenannten Autoren gewonnenen Versuchsergebnisse wurde hiebei auch nicht in Trögen gearbeitet, sondern in Kapillaren, unter Verwendung von Schmiedeeisenelektroden, u. zw. von größerem Querschnitt von mindestens 8 mm², die an den Enden konisch auf höchstens 5 mm² verengt waren, um lokale Überhitzungen durch Joulesche Wärme, die ein Inlösengehen von Eisen begünstigt hätte, zu vermeiden.

Der angewandte Elektroofen und die übrigen Versuchs-

¹ Siehe voranstehende Arbeit in der Monatsh. Chem. 61, 1933, S. 47, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 809.

bedingungen waren die gleichen, wie sie von R. KREMANN, ESTER INGE SCHWARZ und S. LE BEAU verwendet worden waren. Nur erwies es sich zweckmäßig, die aus einer Mischung von $1\frac{1}{2}$ Teilen Schamottemörtel (Rosenthal, Steiermark) auf $\frac{1}{2}$ Teil pulverisierten Ton und 1 Teil Kaolin hergestellten Kapillaren nicht über Temperaturen von 1000° zu brennen, da sie sonst wohl härter und glasig sind, aber gegen Aluminium eine erhebliche Reaktionsfähigkeit (Abbranderscheinungen) aufweisen, was sich besonders bei der Elektrolyse von aluminiumreicheren Legierungen unangenehm bemerkbar machte. Auf diesen Umstand ist bei der Elektrolyse die hie und da beobachtete Abnahme des totalen Aluminiumgehaltes gegenüber der Ausgangslegierung zurückzuführen.

Um bei höherer Brenntemperatur (über 1000°) brauchbare, d. h. für die Elektrolyse höher schmelzender Legierungen nötige Kapillaren von gleicher Angriffsfestigkeit zu erhalten, muß man die Mischung aus gleichen Teilen Schamottemörtel und Kaolin unter Weglassung der Tonerde herstellen.

Die zur Elektrolyse verwendete Aluminium-Zinn-Eisen-Legierung wurde durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit 0.2% Eisen, wie wir es der gütigen Spende der Erftwerke in Grevenbroich verdanken, und Zinn in wechselndem Verhältnis unter einem Decksalz unter Zusatz von so viel Eisen hergestellt, daß der Eisengehalt rund 1.0% betrug.

Die Versuchsergebnisse der Elektrolyse einer Reihe solcher Legierungen mit einer Stromdichte von 6 Amp/mm^2 in Kapillaren vom Durchmesser von 2 mm durch vier Stunden bei 660° sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, der auch ein mit SIDY LE BEAU angestellter Versuch angeschlossen erscheint.

Die analytische Bestimmung des Zinns in den einzelnen Teilstückchen der Legierung erfolgte bei diesem fünften Versuch der Tabelle durch Fällung des Zinns als Sulfid und Überführung in Oxyd. Da aber nach TREADWELL² und F. HENZ³ das schleimige Zinnsulfid Salze gern mit großer Hartnäckigkeit zurückhält, wurde bei den übrigen vier Versuchen das Zinn als Metall nach CLASSEN⁴ und nach FISCHER⁵ elektrolytisch aus den

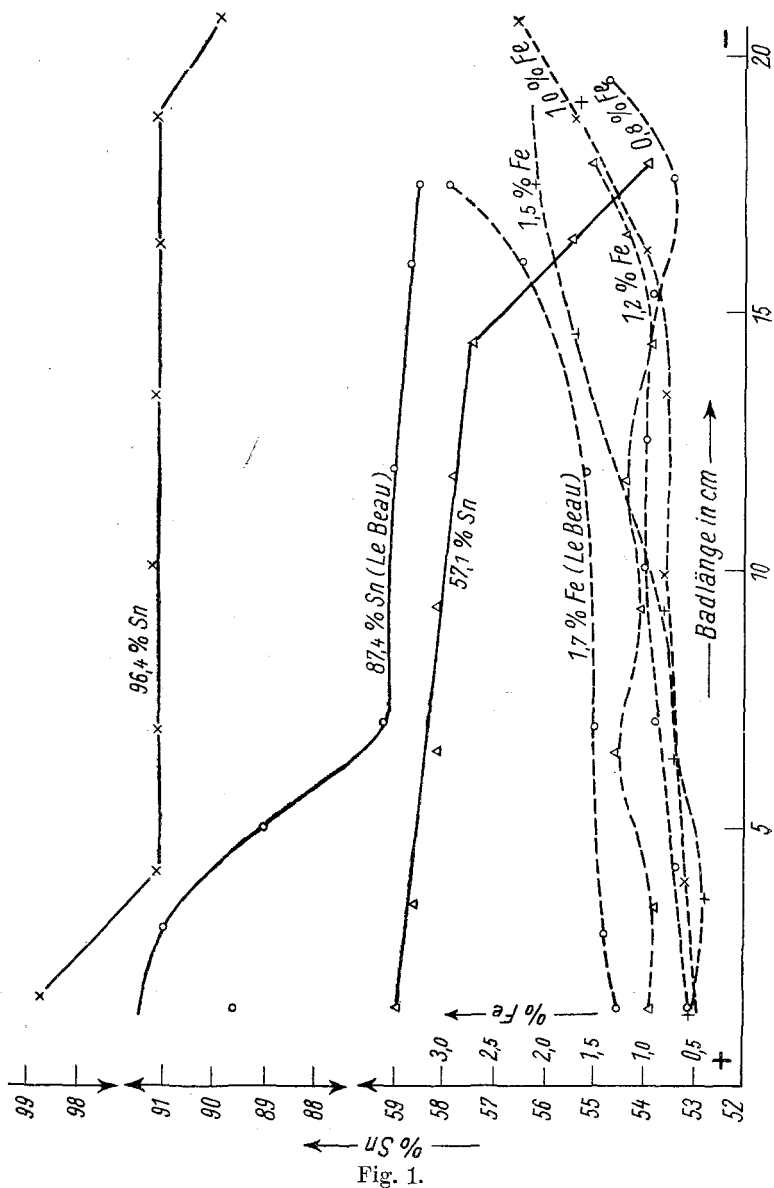
² TREADWELL, Lehrbuch der quantitativen analytischen Chemie 2, S. 193.

³ F. HENZ, Z. anorg. Chem. 37, 1902, S. 39.

⁴ CLASSEN, Lehrbuch der Elektrochemie 5. Auflage, 1908, S. 85, Verlag Springer, Berlin.

⁵ FISCHER, Elektrolytische Schnellmethoden S. 137, Verlag Enke, Stuttgart.

Lösungen des Sulfids in farblosem Schwefelammon auf einer nach CLASSEN⁶ zuerst mit einer dünnen Kupferschicht überzogenen und



dann verzinneten Platinelektrode mit einer Stromdichte von

⁶ CLASSEN, Lehrbuch der Elektrochemie 5. Auflage, 1908, S. 157, Verlag Springer, Berlin.

3 Amp/dm² ⁷ bestimmt. In dem ursprünglichen Filtrat des Zinnsulfid-Niederschlags wurde nach Oxydation mit Bromwasser das Eisen mit KOH als Ferrihydroxyd gefällt, und durch Auflösen in verdünnter HCl (1:1) nach Reduktion mit SnCl₂ das Eisen nach REINHARD-ZIMMERMANN titrimetrisch bestimmt ⁸. In Fig. 1 sind die so gewonnenen Resultate zur graphischen Darstellung gebracht.

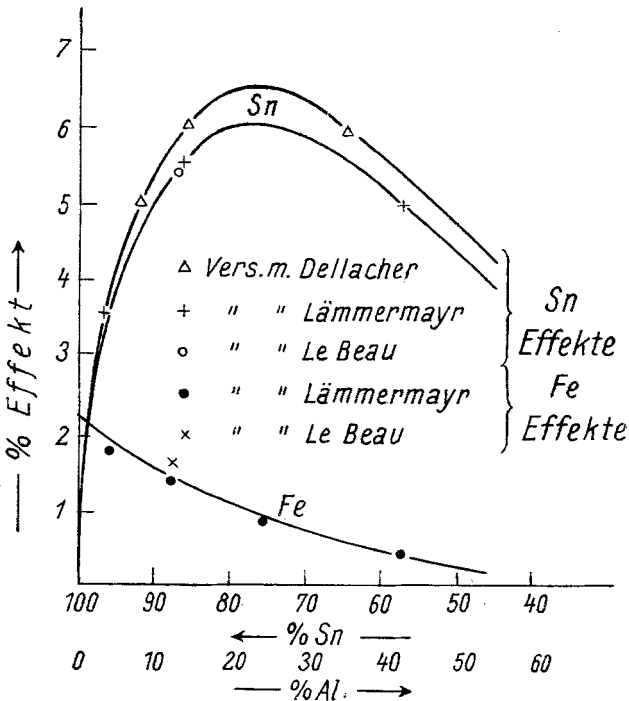


Fig. 2.

Was die Zinneffekte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt anlangt, so schmiegen sie sich den Versuchen von KREMANN und DELLACHER an und gehen mit steigendem Aluminiumgehalt durch ein Maximum bei rund 25% Aluminium, nur liegen sie in ihrer Gänze, entsprechend der etwas geringeren Stromdichte, etwas tiefer, wie Fig. 2 es zeigt.

Wenn auch die Eisengehalte zwischen 0.8—1.5% Eisen bei

⁷ Diese Stromdichten sind kleiner als von FISCHER angegeben, doch geben auch sie brauchbare Resultate.

⁸ TREADWELL F. P., Quantitative Analyse, 11. Aufl., 1927, Deuticke, S. 523.

Tabelle 1.

Nummer des Versuches	Zusammensetzung der ursprünglichen Legierung		Nummer der Teilstücke vom Anoden- gegen das Kathodenende	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Elektrolyseeffekt		Ver- suchte mit
	% Sn	% Fe											% Sn	% Fe	
1	96.4	1.0	Länge derselben in mm	17	26	28	32	32	30	22	19	—	3.6	1.7	LÄMMERMAYR
			% derselben an Sn. . .	98.7	96.3	96.3	96.4	96.3	96.2	96.3	95.1	—			
			% derselben an Fe. . .	0.5	0.6	—	0.8	0.8	1.0	1.7	2.3	—			
2	86.5	1.5	Länge derselben in mm	15	22	27	29	28	27	30	16	—	1.4	LÄMMERMAYR	
			% derselben an Sn. . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
			% derselben an Fe. . .	0.6	0.4	0.7	0.8	—	1.7	2.1	1.7	—			
3	75.5	0.8	Länge derselben in mm	18	25	28	30	25	28	22	19	—	0.8	LÄMMERMAYR	
			% derselben an Sn. . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
			% derselben an Fe. . .	0.6	0.7	0.9	1.0	1.0	0.8	0.7	1.4	—			
4	57.1	1.2	Länge derselben in mm	14	20	30	28	26	27	20	15	—	5.0	0.5	LÄMMERMAYR
			% derselben an Sn. . .	59.0	58.6	58.1	58.3	57.9	57.5	55.5	54.0	—			
			% derselben an Fe. . .	1.0	0.9	1.3	1.0	1.2	0.9	1.2	1.5	—			
5	87.4	1.7	Länge derselben in mm	15	15	20	20	25	25	20	20	15	5.5	1.6	LE BEAU
			% derselben an Sn. . .	89.7	91.0	89.1	86.7	—	86.4	—	86.2	86.0			
			% derselben an Fe. . .	1.3	1.4	1.3	1.5	—	1.6	—	2.2	2.9			

1 Bei diesem Versuch betrug die Temperatur 760°.

den verschiedenen Versuchen schwanken, zeigt sich unabhängig davon, daß mit steigendem Aluminiumgehalt die Eiseneffekte deutlich abnehmen. Dies deutet darauf hin, daß, wenn sich diese bis zu Aluminiumgehalten von 43% festgestellte Gesetzmäßigkeit stetig auch in das Gebiet der aluminiumreicheren Legierungen bis zu reinem Aluminium fortsetzt, in reinem Aluminium Eisen bei der angewandten Stromdichte also praktisch nicht mehr wandern dürfte. Das heißt, eine Reinigung des Aluminiums vom Eisen auf schmelzflußelektrolytischem Wege wäre nicht möglich.

Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß Zinn weit leichtflüssiger ist als Aluminium und mit Anreicherung des letzteren, infolge des Anwachsens der inneren Reibung der Schmelzen, der Wanderung des Eisens ein größerer innerer Widerstand entgegengesetzt wird.