

J. CZOCHRAŁSKI i J. MIKOŁAJCZYK

## Elektrolityczne wydzielanie aluminium z mieszaniny stopionych chlorków

*Précipitation électrolytique de l'aluminium d'un mélange de chlorures fondus*

**T R E Ś Ć:** Niniejszą pracę poświęcono zagadnieniu polepszania osadu katodowego, otrzymywanego przez elektrolizę chlorku aluminium, stopionego w mieszaninie z chlorkiem sodowym i potasowym. Stwierdzono, że początkowa czystość elektrolitu, oraz zapobieganie jego zanieczyszczaniu się w czasie pracy, mają dodatni wpływ na charakter i grubość osadu, wytwarzanego na katodzie. Przy zachowaniu tych warunków, w obecności chlorku ołowiu w elektrolicie, otrzymywano osady zwarte grubości 2 mm, zawierające od 1 do 3% ołowiu. Przez słabe uwadnianie elektrolitu, otrzymywano na katodzie blaszkę sprężystą grubości 0,25 mm.

### W s t ę p.

Jak ogólnie wiadomo, w technice otrzymuje się aluminium przez elektrolizę jego tlenku w stopionych solach (kryolicie). Otrzymany metal oczyszcza się na drodze rafinacji elektrolitycznej. Metody, pozwalającej na wydzielanie aluminium drogą elektrolizy ze stopionych chlorków aluminium i metali alkalicznych, technika dziś jeszcze nie posiada. Tłumaczy się to tym, że aluminium otrzymywane elektrolitycznie w stanie stałym wydziela się na ogół w postaci luźnych kryształów, a nie w formie zwartego metalu.

Już w 1854 r. *St. Claire Deville*<sup>1)</sup> i niezależnie od niego *Bunsen*<sup>2)</sup> próbowali elektrolizować chlorek aluminium, stopiony z chlorkiem sodowym. Stwierdzili oni, że na katodzie wydzielają się kryształki aluminium, które można przetopić. W 1861 r. *Le Chatelier*<sup>3)</sup> próbował rafinować aluminium w stopionych chlorkach.

Stosował on anodę w stanie stałym, elektrolit w postaci stopionej mieszaniny chlorku aluminium i sodowego. Jest to najstarsza metoda rafinacji elektrolitycznej. Towarzystwo Aluminium-Industrie w Neuhausen wspólnie z *Treadwell*<sup>4)</sup> opracowało metodę rafinacji w stopionych chlorkach. W elektrolicie o składzie: 70 — 75%  $\text{AlCl}_3$ , 10 — 12%  $\text{KCl}$ , 15 — 18%  $\text{NaCl}$ , metal anodowy podlega rafinacji elektrolitycznej, w temperaturze 170 — 180° C, przy gęstości prądu 0,5 — 1,5 amp/dcm<sup>2</sup> i napięciu 0,15 — 0,30 wolta. Według tej metody otrzymywanie aluminium w formie zwartej masy jest możliwe, jeżeli do elektrolitu dodawać metali szlachetniejszych od aluminium. Metal taki dodaje się w postaci soli, lub w formie pomocniczej anody. Potencjał rozkładowy tego metalu musi być wyższy od potencjału rozkładowego aluminium o około 0,6 wolta. Używać można takich metali jak ołów, kadm, żelazo.

*J. Czochralski* i *W. Garlikowski* zwrócili uwagę na wpływ zawartości wilgoci w elektrolicie. Przez słabe jego uwadnianie zmieniali strukturę osadu, otrzymując w pewnych warunkach blaszkę aluminium grubości kilku dziesiątych milimetra<sup>5)</sup>.

Obecnie w Polsce nad rafinacją elektrolityczną aluminium w stopionych chlorkach prowadzi prace Chemiczny Instytut Badawczy<sup>6)</sup>. Według metody tego Instytutu, można przez ciągłe gładzenie osadu otrzymywać na

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. **43**, 27 (1854).

<sup>2)</sup> Ann. Physik. **92**, 648 (1854).

<sup>3)</sup> *Le Chatelier*, Patent angielski Nr. 1214.

<sup>4)</sup> *J. Weber, A. Zeerleder, W. D. Treadwell*, D. R. P. 484196 (1926).

<sup>5)</sup> Wiad. Inst. Met., **2**, 31 (1935).

<sup>6)</sup> *L. Wasilewski, A. Kaczorowski, A. Weber*, Przem. Chem. **8—9**, 214 (1936).



katodzie metal w postaci warstw o dowolnej grubości <sup>7)</sup>.

### Część doświadczalna.

#### Elektroliza.

Początkowo do elektrolizy używano chlorku aluminium f-my Merck. Chlorek stapiano z chlorkami metali alkalicznych w ten sposób, aby osiągnąć jak najniższą temperaturę topnienia. Najbardziej korzystnym okazał się stosunek 59 moli chlorku aluminium na 41 moli chlorku sodowego i potasowego.

Chlorek aluminium *Merck'a* po stopieniu jest barwy brunatno-czarnej, nie klarowny i zanieczyszczony żelazem, krzemem, miedzią, tytanem, magnezem itp., w ilościach nie przekraczających dziesiątych części procenta.

Wobec niemożności nabycia w handlu odpowiednio czystego i bezwodnego chlorku, otrzymywano ten ostatni w specjalnym aparacie (fot. 1, Pl. XIII), w którym poddawano wiórki aluminium 99,997%-owego działaniu gazowego, chemicznie czystego chloru. Chlorek taki po stopieniu z chlorkami metali alkalicznych jest barwy jasno-słomkowej, lub bezbarwny. Oczyszczano go jeszcze elektrolitycznie, przy tej samej gęstości katodowej prądu co w procesie właściwym, lub przez dłuższe wygrzewanie w obecności aluminium. Elektrolizę prowadzono początkowo w elektrolizerze ze szkła pyreksowego z zamknięciem kauczukowym, zaopatrzonym w manometr rtęciowy. Przewody aluminiowe doprowadzające prąd w elektrolizerze do elektrod nie były izolowane. Celem uniknięcia zanieczyszczania elektrolitu produktami korozji w czasie elektrolizy, korek zastąpiono później zamknięciem szklanym, eksykatorowym (fot. 2, Pl. XIII). Metalowe przewody izolowano w następujący sposób: Specjalny drut ze stopu żelaznego, na końcu nagwintowany, wtapiano w rurkę ze szkła jenajskiego i wyprowadzano na zewnątrz elektrolizera. Na nagwintowaną, nieosłoniętą część tego drutu, wkręcano elektrodę aluminiową o zaokrąglonych krawędziach. Za anodę służył drut wolframowy, wtopiony w szkło i połączony w osłonie szklanej z drutem miedzianym.

Ochrona przewodów przeciw korozji była konieczną. Stwierdzono silne ich nagryzanie przez elektrolit, jak i przez wydzielający się chlor. Zabezpieczenie tego rodzaju przeciw

zanieczyszczaniu się elektrolitu produktami korozji okazało się wystarczające.

Jednak przy tak wysokiej czystości elektrolitu, oraz całkowitemu zapobieganiu jego zanieczyszczania się w czasie pracy, nie można otrzymać grubszego osadu zwartego. Przy gęstości prądu do 2 amp/dcm<sup>2</sup> na katodzie, początkowo powstaje bardzo cienka i zwarta warstwa osadu (setne części milimetra), następnie tworzą się luźne kryształy aluminium. Dopiero obecność chlorku ołowiu w elektrolicie wpłynęła na uzyskanie osadu zwartego. Nawet po 30 dniach prowadzenia elektrolizy metodą ciągłą można było w tym przypadku otrzymać jeszcze na katodzie osad zwarty.

Opierając się na spostrzeżeniach *J. Czochralskiego* i *W. Garlikowskiego* zaczęto uwadniać elektrolit, ustalając stosunek, na 300 gr elektrolitu jedną kroplę wody. Otrzymywano osady w postaci sprężystych blaszek grubości do 0,25 mm, po czym zawsze następowała zmiana ich struktury w dendrytyczną. Inny stosunek, czy rodzaj uwadniania nie dawał grubszej blaszki.

Z kolei prowadzono elektrolizę w obecności następujących chlorków: FeCl<sub>3</sub>, CdCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>, PbCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ThCl<sub>4</sub> i TiCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O w ilościach nie przekraczających 0,001%. W rzadkich tylko przypadkach zwiększano dodatki tych soli. Stwierdzono, że początkowa wyższa czystość elektrolitu, przy jednoczesnej eliminacji jego zanieczyszczania się produktami korozji w czasie pracy, ma wybitnie dodatni wpływ na zwartość struktury osadu już w obecności minimalnych ilości chlorku ołowiu. W warunkach elektrolizy do 2 amp/dcm<sup>2</sup> gęstości katodowej, 10 amp/dcm<sup>2</sup> gęstości anodowej, napięciu 3—4 wolt, zawartości PbCl<sub>2</sub> w elektrolicie do 0,001%, w temperaturze około 180°C, otrzymywano osady grubości około 2 milimetrów, zawierające od 1 do 3% ołowiu (fot. 3 i 4, Pl. XIII i XIV).

Przy właściwej elektrolizie w obecności chlorku ołowiu otrzymuje się dwie zasadnicze odmiany osadu. Początkowo tworzy się lita warstwa osadu do dwóch milimetrów grubości, a następnie metal osadza się w postaci grudek dobrze przylegających do tego osadu (fot. 5, Pl. XIV). Nie zapobiega ich powstawaniu większa ilość chlorku ołowiu w elektrolicie, jak i niższa gęstość prądu na katodzie. Grudki są osadem przejściowym z postaci zwartej w dendrytyczną lub szarą. Na kato-

<sup>7)</sup> Patent polski, 25380 (1937).



dzie o powierzchni niegładkiej, chropowatej lub o ostrych jej brzegach, trudno jest otrzymać osad zwarty, co tłumaczyć należy nierówną gęstością prądu na takiej elektrodzie. Również przy wyższych gęstościach prądu i większych ilościach chlorku ołowiu nie można otrzymać osadu zwartego.

Depolaryzacja elektrod przez odwracanie kierunku prądu, oraz ich odświeżanie przez mieszanie elektrolitu, nie wpływa wyraźnie na charakter osadu.

Dodatniego wpływu ołowiu na strukturę osadu katodowego jeszcze nie wytłumaczono. W. Engelhardt<sup>8)</sup> tłumaczy to tym, że ołów lub inne metale o potencjale nieco wyższym od aluminium jak np. żelazo, kadm, powodują tworzenie się osadu zwartego. Jednakże obecność żelaza i kadmu w elektrolizie wyraźnie nie zmienia struktury osadu. Należałoby ra-

czej przyjąć założenie jak przy elektrolizie cynku z jego roztworów<sup>9)</sup>, że jony aluminium z jonami ołowiu tworzą pewne kompleksy jonowe, które osadzają się i zobojętniają na katodzie w formie zwartej. Mikrostruktura tego osadu (fot. 6 a, b i 7 a, b, Pl. XIV) wskazuje, iż ołów wydziela się jednocześnie z aluminium.

Niezależnie od elektrolizy prowadzono rafinację elektrolityczną w stopionych chlorkach z zachowaniem tych samych warunków: czystości elektrolitu, gęstości prądu na elektrodach, uwadniania i dodawania chlorku ołowiu do elektrolitu. Dla uproszczenia procesu na anodę stosowano 99,997%-we aluminium. Osiągnięto na podstawie tych prób wyniki analogiczne do otrzymanych przy elektrolizie.

Warszawa, 1938.

Chemiczny Instytut Badawczy,  
Dział Metalurgiczny.

## Elektrolytische Ausscheidung des Aluminiums aus einem Chloridegemische

J. CZOCHRAŁSKI und J. MIKOŁAJCZYK

### Zusammenfassung

Für die Schmelz-Elektrolyse wurde eine Mischung von reinem wasserfreiem Aluminiumchlorid, Natriumchlorid und Kaliumchlorid verwendet. Das Aluminiumchlorid wurde durch Chlorieren von Aluminiumspänen mit chemisch reinem Chlor erhalten. Das hierzu verwendete Gefäß ist in Fot. 1 wiedergegeben. A — Chlorierungsgefäß, B — erstes, C — zweites Sublimationsgefäß.

Der Reinheitsgrad des Aluminium betrug 99,997%. Die Stromzuleiter waren in Glasröhrchen eingeschmolzen, um eine Verunreinigung des Elektrolyten durch deren Angriff zu verhindern. Die Kathode war an einem Gewinde befestigt als Anode diente Wolframdraht. Das Elektrolysegefäß war aus Pyrexglas gefertigt und mit ebensolchem Verschluss versehen. Das Elektrolyt war nach dem Schmelzen wasserklar und in der Regel farblos. Anfangs wurde das Elektrolyt hydratisiert; ein Tropfen Wasser auf 300 g des Elektrolyten. Niederschläge bis 0.25 mm Dicke wurden in Gestalt von dünnen Blechen erhalten. Darüber hinaus bestand Neigung zur Bildung von unzusammenhängenden Kristallnadeln. Um die Dichtigkeit des Niederschlages zu verbessern, wurden nachstehende Chlori-

de in höchster Verdünnung von 0,001 nicht übersteigenden Mengen dem Elektrolyte zugesetzt. Ein günstiger Einfluss konnte nur bei Zusetzen von Bleichlorid erhalten werden und zwar bei einer Stromdichte von 2 Amp./ $\text{dcm}^2$  auf der Kathode 10 Amp./ $\text{dcm}^2$  auf der Anode bei einer Spannung von 3 bis 4 Volt und bei einer Temperatur des Elektrolyten von 180° C. Es wurden feinkörnige Bleche von 2 mm Dicke erhalten, deren Bleigehalt 1 bis 3% betrug. Vgl. Fot. 3 (Pl. XIII) 3% Blei; Fot. 4 (Pl. XIV) 1,6%. Dickere Niederschläge warzenähnliche Ansätze (Fot. 5 Pl. XIV) Schliffproben der Bilden mit 1,6% Blei sind in den Fot. 6a (Pl. XIV) parallel zur Oberfläche und 6b senkrecht zur Oberfläche. Desgleichen Proben von 1,8% Blei in den Fot. 7 und 7a (Pl. XIV) wiedergegeben ähnlich wie Elektrolytkupfer. Unter den gleichen Bedingungen wurde auch versucht, unreines Aluminium elektrolytisch zu raffinieren. Hierbei wurden die gleichen Versuchsergebnisse erzielt, wie bei der oben beschriebenen elektrolytischen Ausscheidung des Metalls.

Warszawa, 1938.

Metallurgische Abteilung  
des Chemischen Forschungs-Institutes.

<sup>8)</sup> W. Engelhardt, Handbuch der technischen Elektrochemie, 3, 384—385 (1930).

<sup>9)</sup> E. Rabald, Z. Elektrochemie, 32, 289—294 (1926).