

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 10.

Über
die Concentration von Alaunmutterlaugen.
Von
J. Wiernik.

Die Concentration der Mutterlaugen in der Alaunfabrikation bildet ein wichtiges Stadium des Betriebes. In erster Linie wird dadurch die zur Aufschliessung des Thonerde-minerals (Bauxit, Alunit, Kaolin u. s. w.) im Überschuss verbrauchte Schwefelsäure (welche ja in den Mutterlaugen bleibt) wieder verbrauchsfähig gemacht, also wiedergewonnen. Zweitens werden die durch Waschen des Aufschliessungsrückstandes, sowie der Rohalaune erzeugten, mehr oder weniger (meistens sehr) verdünnten Laugen, welche natürlich noch viel Alaun in Lösung enthalten, zu einer Stärke zurückgebracht, bei welcher sie wieder krystallisierfähig sind.

Man erreicht den einen wie den anderen Zweck, indem man die Mutterlaugen zusammen mit den Waschwässern am besten in einem mit Blei ausgekleideten Holzbottich mittels Dampf auf etwa 40° B. eindampft und die in der Weise hergestellte concentrirte Lauge vor dem Erkalten, zur Aufschliessung einer frischen Menge von Alaunerz, selbstverständlich unter Berücksichtigung der darin enthaltenen freien Säure, gemischt mit frischer Schwefelsäure zur Verwendung bringt.

Durch diese Arbeitsweise geht also so zu sagen nichts aus den Mutterlaugen verloren, was ja für einen rationellen Betrieb von Wichtigkeit ist. Dienen aber als Ausgangsmaterial eisenhaltige Alaunerze (Bauxit, Alunit u. dgl.), so häuft sich offenbar alles Eisen in den Mutterlaugen und zwar immer mehr und mehr auf, bis nach gewisser Zeit die Wiederanwendung der Mutterlaugen unmöglich wird, da solche stark eisenhaltige Mutterlaugen die Krystallisation der frischen Alaune nicht nur stark verunreinigen, sondern sogar hindern. Es liegt auf der Hand, dass durch diesen Umstand eine Verlustquelle für den Fabrikanten entsteht; außerdem bilden aber diese stark eisenhaltige Mutterlaugen noch ein lästiges Nebenproduct, dessen nicht leicht los zu werden ist, zumal man sie in Folge ihres

nicht geringen Säuregehaltes nicht so ohne weiteres in den Fluss laufen lassen kann.

Man hätte glauben können, dass sie sich auf Eisensulfat gut verarbeiten liessen, aber auch dies ist nicht der Fall. Lässt man nämlich solche Laugen nach dem Eindampfen erkalten, so erhält man eine schmierige Masse, welche von der anhaftenden Mutterlauge gar nicht zu trennen ist.

In manchen Fabriken scheint man daher keinen Rath zu wissen. So hatte ich Gelegenheit, in einer allerdings nicht glänzend geleiteten Fabrik Hunderte von Korbflaschen zu sehen, die mit solchen Abfallmutterlaugen gefüllt waren und den Zutritt zum grössten Theil des Fabrikhofes unmöglich machten. Dass natürlich durch diese Art der Abhilfe nicht nur die Laugen, sondern auch die Körbe und somit die Flaschen, dem Einflusse allerlei Witterungen ausgesetzt, der Vernichtung preisgegeben waren, ist selbstverständlich und konnte in der That bemerkt werden, wie in mancher Reihe ein grosser Theil der Flaschen zusammengefallen und natürlich leer war.

Es dürfte daher von Interesse sein, dass man in dem Eindampfen der Laugen ein einfaches Mittel zu Verfügung hat, dieselben wenigstens von dem grössten Theil ihres Eisens zu befreien. Wird nämlich die Concentration nicht bei 40° B. unterbrochen, sondern höher getrieben, bis etwa 50° B., so scheidet sich nach Abstellen des Dampfes am Boden des Eindampfgefäßes ein Niederschlag ab, welcher ein Eisensalz und je nach den Umständen verschieden zusammengesetzt ist. Dieser Niederschlag setzt sich rasch ab. Die überstehende klare Lauge ist ganz wesentlich von Eisen befreit und kann immer wieder ohne Bedenken zur Verwendung kommen.

In welcher Weise der Eisengehalt der Laugen mit steigender Concentration vermindert wird, geht aus folgenden Analysen hervor:

	g Fe im l
Mutterlauge von 30° B.	16,80
Dieselbe Mutterlauge bis 42° B. eingedampft und auf 30° B. verdünnt	13,20
Dieselbe Mutterlauge bis 45° B. eingedampft und auf 30° B. verdünnt	11,56
Dieselbe Mutterlauge bis 47° B. eingedampft und auf 30° B. verdünnt	8,80
Dieselbe Mutterlauge bis 49° B. eingedampft und auf 30° B. verdünnt	8,04

Auf die Zusammensetzung des Niederschlages muss indess genau geachtet werden. Diese Zusammensetzung wechselt nämlich, je nachdem das Eisen in den zum Eindampfen gelangenden Mutterlaugen vollständig als Oxydsalz oder nur zum Theil oxydirt vorhanden war.

Beim Eindampfen von vollkommen oxydirten Laugen ist der Niederschlag gelblichweiss, kristallinisch und in Wasser unlöslich. Er bildet leicht auf der Dampfschlange des Concentrationsbottichs harte Krusten, welche die Wärme schlecht durchlassen und nur mit Mühe entfernt werden können. Ausserdem aber hat die Bildung dieses Niederschlages noch den Nachtheil, dass damit ein Verlust von Thonerde und Kali (auch Ammoniak, wenn „gemischte Alaune“ hergestellt werden) verknüpft ist, indem das gelblichweisse unlösliche Salz neben dem Eisensulfat noch Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat (u. U. auch Ammonsulfat) enthält. Eine dem Concentrationsbottiche entnommene Probe dieses Niederschlages wurde zur Entfernung der anhaftenden Mutterlauge wiederholt mit warmem Wasser gewaschen, darauf getrocknet und der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab folgende Resultate:

	I	II
Fe ₂ O ₃	23,88 Proc.	23,02 Proc.
Gesammtschwefelsäure als SO ₃	53,90	58,77
Al ₂ O ₃	7,24	7,50
NH ₃	2,36	2,40
K ₂ O	7,06	6,92

Danach würde hier ein basisches „gepaartes“ Doppelsalz von sechsfünftelsaurem Eisenoxydsulfat mit Aluminium-, Kalium- und Ammonsulfat von der Formel

2Fe₂O₃ · 5SO₃, Al₂(SO₄)₃, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ vorliegen. Die Zusammensetzung dieses Salzes berechnet sich wie folgt:

Fe ₂ O ₃	23,37 Proc.
Gesammtschwefelsäure als SO ₃	58,43
Al ₂ O ₃	7,52
NH ₃	2,48
K ₂ O	6,86

das mit den gefundenen, oben angeführten Werthen gut übereinstimmt. Das Salz ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Säuren unlöslich und wird nur durch Ätzalkalien unter Entwicklung von Aluminium- und Eisenoxydhydrat schon in der Kälte zersetzt. Selbstredend können daher dessen nützliche Bestandtheile für die Fabrikation nicht mehr zurückverwerthet werden. In Anbetracht dessen muss im richtigen Betriebe das Entstehen dieses Körpers vermieden werden. Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich, dafür

Sorge zu tragen, dass der grösste Theil des Eisens in den zur Concentration kommenden Mutterlaugen als Oxydulsalz vorliegt. Dies wird am besten erreicht, wenn die Reduction der Laugen (die ja nicht vollständig zu sein braucht) möglicherweise continuirlich in dem Eindampfbottiche selbst von Statten geht. Die Wahl des Reductionsmittels ist natürlich von Wichtigkeit, schon mit Rücksicht auf die ökonomische Gestaltung des Verfahrens. Nach mannigfaltigen Versuchen habe ich gefunden, dass sich dünne Späne von noch grünem Papelholz ausgezeichnet dafür eignen, dabei für vorliegenden Zweck das beste und billigste Reductionsmittel vorstellen. Man füllt sie in ein hohes Bleisieb ein, welches man in dem Concentrationsbottiche unterbringt. Unter dem Einflusse der heissen sauren Laugen werden die Späne förmlich gelöst, ohne verkohlt zu werden (wahrscheinlich zunächst unter Bildung von Oxalsäure, welche dann in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfällt), unter gleichzeitiger Reduction von Eisenoxyd zu Oxydul. Wenn unter diesen Umständen die Concentration bis etwa 50° B. getrieben wird, so fällt das meiste Eisen der Laugen in Form eines schwarzen Bodensatzes nieder, welcher grössttentheils aus einer amorphen, schmierigen, nur stellenweise (an der Dampfschlange) mit kleinen schwarzen Kräställchen durchsetzten, in Wasser löslichen Masse besteht. Dieser Niederschlag enthält diesmal nur Eisensalze und besteht, wie aus folgender Analyse der getrockneten Krystalle ersichtlich ist, aus einem schwefelsauren Eisenoxyduloxysalz von der Formel

	Gefunden	Berechnet
Fe O	16,98 Proc.	17,20 Proc.
Fe ₂ O ₃	25,76	25,48
SO ₃	57,68	57,32

Die Entfernung dieses Bodensatzes aus dem Concentrationsbottiche nach Ablassen der concentrirten Laugen ist in Folge seiner Beschaffenheit ganz leicht und nicht umständlich. Diese Art der Reinigung der Alaunlaugen hat sich daher im Betriebe sehr gut bewährt.

Darstellung von Aluminiumsulfid.

Von
Friedrich Gruy.

Versuche von Bucherer haben gezeigt, dass das Aluminiumsulfid zur Darstellung von Reinaluminium mittels Elektrolyse sehr geeignet ist. Es besitzt vor dem Oxyde