

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, krystallinisch 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_2O_3 | 23,88 Proc. | 23,02 Proc. |
| Gesamtschwefelsäure | | |
| als SO_3 | 53,90 - | 58,77 - |
| Al_2O_3 | 7,24 - | 7,50 - |
| NH_3 | 2,36 - | 2,40 - |
| K_2O | 7,06 - | 6,92 - |

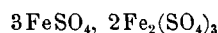
Danach würde hier ein basisches „gepaartes“ Doppelsalz von sechsfünftelsaurem Eisenoxydsulfat mit Aluminium-, Kalium- und Ammonsulfat von der Formel

$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{K}_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vorliegen. Die Zusammensetzung dieses Salzes berechnet sich wie folgt:

| | |
|---------------------------------------|-------------|
| Fe_2O_3 | 23,37 Proc. |
| Gesamtschwefelsäure als SO_3 | 58,43 - |
| Al_2O_3 | 7,52 - |
| NH_3 | 2,48 - |
| K_2O | 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 Ammoniak und Ausscheidung 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 Reduktionsmittels 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 Pappelholz ausgezeichnet dafür eignen, dabei für vorliegenden Zweck das beste und billigste Reduktionsmittel 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 grösstentheils aus einer amorphen, schmierigen, nur stellenweise (an der Dampfschlange) mit kleinen schwarzen Kryställchen 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_2O_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.

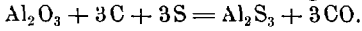
Von

Friedrich Gruy.

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

mehrere Vortheile, deren wichtigster ist, dass zu seiner Zersetzung bedeutend weniger Energie erforderlich ist, als zur Zersetzung des Oxydes. (Vgl. d. Z. 1893, 515.)

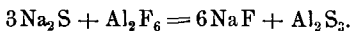
Aluminiumsulfid wurde bisher nur in geringen Mengen dargestellt, da es keine technische Verwendung hatte. Man erhitzte ein inniges Gemisch von Kohle und Aluminiumoxyd bis zur Weissglut und leitete Schwefeldämpfe über die glühende Masse. Die Reaction verlief nach der Gleichung:



Im Kleinen lässt sich dies ganz gut ausführen, aber zur Darstellung von Aluminiumsulfid in grossem Maassstabe ist dieses Verfahren nicht geeignet. Falls man natürliches Oxyd benutzt, so muss dieses zuvor gründlich von Eisenoxyd und Kieselsäure gereinigt werden. Wird das Oxyd künstlich dargestellt, so muss man natürlich auch ein möglichst reines Product zu erhalten suchen. Die Verwendung von Schwefel vertheuert die Fabrikation umsomehr, da bedeutende Verluste von Schwefel nicht zu vermeiden sind.

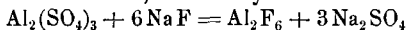
Ein sehr gutes Bad zur elektrolytischen Zersetzung von Aluminiumsulfid gewinnt man auf folgende Art:

Wenn man in geschmolzenes Natriumsulfid allmählich Natriumaluminiumchlorid einträgt, so bildet sich Aluminiumsulfid und Chlornatrium. Analog dem Chlorid verhält sich das Fluorid des Aluminiums:

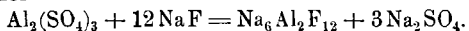


Auf diese Art kann man aus Kryolith direct ein Aluminiumsulfidbad gewinnen. Durch die Benutzung von Kryolith würde das Verfahren nicht billiger werden. Dies lässt sich erreichen, wenn man jedes Rohmaterial benutzen kann, welches eine genügende Menge Aluminium enthält.

So ein Rohmaterial ist unter anderen der Thon. Durch Aufschliessen des Thones mittels Schwefelsäure erhält man Aluminiumsulfat. Wenn man nun dieses mit Natriumfluorid schmilzt, entsteht Natriumsulfat und Aluminiumfluorid, bez. Kryolith:



oder



Das Aluminiumfluorid zu isoliren wäre umständlich und unpraktisch und würde auch die Fabrikation vertheuern. Zweckmässiger ist es, das Natriumsulfat gleich zu Sulfid zu reduciren und zwar dadurch, dass man in die geschmolzene Mischung Kohle einträgt. Das gebildete Sulfid setzt sich mit dem Fluorid in Aluminiumsulfid und Natriumfluorid um. Die Scheidung des letzteren vom Aluminiumsulfid lässt sich

nicht ausführen, ist auch überflüssig, da diese Mischung, natürlich in geschmolzenem Zustande, als elektrolytisches Bad zur Abscheidung von Aluminium gebraucht werden kann.

Bei der Fabrikation von Aluminiumsulfid muss jedoch beachtet werden, dass sowohl die Fluoride, als auch Natriumsulfid jedes feuerfeste Material stark angreifen, was eine Verunreinigung der Schmelze zur Folge hat. Dieser Übelstand lässt sich vermeiden, wenn man die Schmelzung in einem Flammenofen vornimmt, dessen Heerd, soweit er von der Schmelze berührt wird, aus Eisen besteht und mit Wasserkühlung versehen ist. Dadurch bildet sich aus der geschmolzenen Masse auf der Oberfläche des Eisens eine Kruste, die das Eisen vor dem schädlichen Einfluss der Schmelze schützt.

Zur Werthbestimmung des Zinkstaubes.

Von

Dr. O. Bach.

In Heft 8 dieser Zeitschrift befindet sich ein Aufsatz von Fr. Meyer über Verfahren und Apparat zur Werthbestimmung von Zinkstaub. So einfach sich die mittels des beschriebenen Apparates bewerkstelligte Bestimmung des Zinkgehaltes gestaltet, so erscheint doch der dazu verwendete Apparat, weil aus einzelnen auf- und ineinander geschliffenen Theilen bestehend, die lediglich für den angegebenen Zweck verwendbar sind, in seiner Anschaffung keinesfalls billig. Letzterer Umstand fällt umsomehr in's Gewicht, wenn, wie es in Handelslaboratorien der Fall ist, Werthbestimmungen von Zinkstaub nicht zu den regelmässig zu erledigenden Geschäften gehören, sondern nur vereinzelt vorzunehmen sind.

Ich gestatte mir deshalb, nachstehend die von mir zu diesem Zwecke befolgte Methode, welche auf dem gleichen Princip wie die Meyer'sche beruht, aber nicht die Anschaffung eines besonderen Apparates erfordert, sondern mit Hilfe auch zu anderen Arbeiten verwendbaren Apparatentheilen ausgeführt wird, zur weiteren Kenntniss zu bringen.

Auch ich messe den aus dem Zinkstaub entwickelten Wasserstoff unter Atmosphärendruck und berechne daraus den Gehalt an metallischem Zink. Den Wasserstoff entwickle ich in einer mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossenen, etwa 150 cc fassenden Glasbüchse, in welcher