

gehärteter Stahl; während bei ganz gleicher Beanspruchung Stahl nur 5 mg abgab, verlor die Achatreibschale 41 mg. Der Grund liegt offenbar in der zu grossen Sprödigkeit des Achat.

Die Stahlreibschalen lassen sich sehr billig in der Weise herstellen (Fig. 1), dass man aus einem Stück viereckigen Stahlblechs mittels einer Presse die Schale presst, die vier Ecken mit Löchern für versenkte Schrauben versieht und dann das ganze Blech so stark wie möglich härtet.

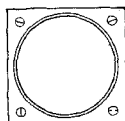


Fig. 1.

Die so hergestellte harte Blechschale wird dann auf einen passend geformten Holzblock geschraubt und auf der Drehbank von allen anhaftenden Oxydschichten befreit. Ein Poliren ist unnötig. Gebraucht man nur die Vorsicht, die Stahlschalen in einem gut schliessenden Kasten aufzubewahren, in welchem sich ein Gefäss mit kohlensaurem Kali befindet, so halten sie sich ausgezeichnet, ohne zu oxydiren.

Die in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Versuche hat Herr Dr. ing. Strohbach in meinem Laboratorium ausgeführt; ich gestatte mir hierdurch meinen verbindlichsten Dank für die umsichtige und sorgfältige Arbeit auszusprechen.

Die Fabrikation der Thonerde und der schwefelsauren Thonerde.

Von J. Bronn.¹⁾

Die Industrie, die hier behandelt werden soll, gehört wenigstens zum Theil zu den wenigen Zweigen der anorganischen Grossindustrie, die nicht älter als ihre so blühenden organischen Geschwister sind.

Auffallend ist von vornherein, dass die Begriffe Ausgangsmaterial, Zwischen- und Nebenproduct in dieser Industrie nicht etwas fest Definirtes sind, sondern von Ort zu Ort und von Jahrzehnt zu Jahrzehnt schwanken.

Die Thonerde bez. das Thonerdehydrat findet keine Verwendung im täglichen Leben. Es ist weder ein Genussmittel, noch Gebrauchsgegenstand, es ist nicht einmal ein Verfälschungsmittel, wozu es nach seinen Eigenschaften wohl passen könnte, wenn es nicht zu theuer wäre. In Form ihrer eisenfreien Salze wird die Thonerde in der Färberei, Gerberei und zum Papierleimen ge-

braucht. Einzelne Städte verwenden grössere Mengen roher schwefelsaurer Thonerde zur Reinigung der städtischen Abwässer.

Thonerde als solche wird fast ausschliesslich zur Aluminiumfabrikation verwendet. Ganz geringe Mengen Thonerde, die kaum in Betracht kommen, werden noch zur Herstellung von feineren Porzellanfarben benutzt. Demgemäss steht die Darstellung von reiner Thonerde mit der Aluminiumherstellung als ihrem Hauptabsatzgebiet in sehr engem Zusammenhange. Beide sind ganz neuen Datums.

Dagegen muss die Gewinnung der Thonerdealaune Jahrtausende alt sein, wenn man aus den bunt gefärbten Stoffen, welche in alten Gräbern gefunden worden sind, diesen Schluss ziehen darf. Ohne so weit zurückgreifen zu wollen, sei hier gestattet, einen kurzen Überblick über die Alaunfabrikation im neunzehnten Jahrhundert zu werfen.

Am einfachsten gestaltet sich dieselbe auch jetzt noch dort, wo man den in der Natur vorkommenden Alunit und ähnliche Thonerde und Schwefelsäure führende Mineralien (Alaunstein, Löwigit u. s. w.) zur Verfügung hat. Die besten Qualitäten dieser Gesteinsarten enthalten bis zu 40 Proc. Thonerde, 10 Proc. Kali und 40 Proc. Schwefelsäure. Im rohen Zustande werden diese Materialien von Wasser selbst in der Siedehitze kaum angegriffen, wohl aber nach einem schwachen Rösten; ein stärkeres Rösten darf wegen des dabei eintretenden Schwefelsäureverlustes nicht angewendet werden. Die geröstete Masse wird eine Zeit lang sich selbst überlassen, mit verdünnter Säure ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht. Der hinterbleibende Rückstand, der fast aus reiner Thonerde besteht, wird mit stärkerer Schwefelsäure auf schwefelsaure Thonerde ganz guter Qualität verarbeitet. Dies ist die Arbeitsweise einer der bedeutendsten Fabriken Nordfrankreichs, die ihren Alunitbedarf aus Italien per Schiff bezieht. Ähnlich wird auch in Civita-Vecchia in den Werken der dortigen Alunit-Gesellschaft gearbeitet.

Ausser diesen Bezugsquellen sind in der neueren Zeit reiche Lager von Alaunstein, Alunit und ähnlichen Alaunmineralien in den Vereinigten Staaten (in Neu-Mexico, Arizona u. a. O.) aufgefunden worden. Sehr schöne Lager dieser Erze wurden in den letzten Jahren in Australien entdeckt. Die dortigen Alaunsteine verarbeiten sich sehr leicht und für manche Verwendungen ist überhaupt keine Aufbereitung derselben nöthig. Die Höhe der Frachten aber würde selbst bei zollfreier Einfuhr eine gewinnbringende Verarbeitung dieses Materials auf unserem Continente nicht

¹⁾ Nach einem Vortrag, gehalten im Berliner Bezirksverein am 8. Januar 1901.

gestatten^{*)}). Auch in Russland sind alunitartige Mineralien im Ural (Beresowsk) und im Kaukasus aufgefunden und auch verarbeitet worden, aber wie die meisten Zweige der chemischen Industrie, die im Kaukasus zur Ausbeutung der dortigen Mineralienlager gegründet worden sind (Verwerthung der Schwefel-, Myrabilit- (Na_2SO_4) u. a. Lager), ist auch die Alunitverarbeitung so gut wie ganz eingegangen; hauptsächlich wohl, weil alle dort vorhandenen Arbeitskräfte durch die Naphtaindustrie absorbiert werden. In Deutschland, wo die „römischen Alaune“ im grossen Umfange hergestellt wurden, stand kein so passendes Ausgangsproduct zur Verfügung, wenigstens nicht in ausreichender Menge, und man musste zur Verarbeitung der Alaunschiefer, Alaunerde, Kaoline und späterhin der weissen Bauxite greifen. Die Alaunschiefer enthalten als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde und Eisenpyrit. Ihre Verarbeitung geschah in der Weise, dass die Gesteinsart mehrere Wochen oder gar Monate der Verwitterung überlassen und dann langsam geröstet wurde. Die beim langsamen Abrösten von Pyrit entstehende Schwefelsäure griff die Thonerde an und bildete schwefelsaure Thonerde, die dann nach Zusatz von Kalisalzen auf Alaun verarbeitet wurde. Diese Arbeitsweise wurde von Spence in England bedeutend verbessert, indem er den langweiligen Verwitterungsprocess durch die Behandlung mit Schwefelsäure und die theueren Kalisalze durch die billigen Ammoniakwaschwässer ersetzt hat.

Wie verbesserungsbedürftig der alte Process war, geht aus folgendem Beispiel hervor:

In der Gegend zwischen Lüttich und Namur längs der Maas befindet sich ein mächtiges Lager von Thonschiefer, der ca. 17 Proc. Thonerde, 7 Proc. Pyrit und 60 Proc. Kieselsäure enthält. Das Lager wird seit mehreren Jahrhunderten ausgebeutet und unsere Vorfahren begnügten sich mit einer Ausbeute von $\frac{1}{2}$ Proc. Das Übrige blieb in den „Rückständen“. Diese Rückstände bilden jetzt längs der Maas röthliche, ansehnliche Hügel, die das Interesse der Herren Collegen auf sich zu lenken durchaus berechtigt sind.

Viele der Herren Anwesenden hatten im letzten Jahr Gelegenheit bei der Reise nach Paris Lüttich zu berühren. Etwa eine Stunde weiter fährt der Zug an der Stadt Huy vorüber, und bald danach sehen die Reisenden einige Meter vor sich die hellgrün

gefärbten Flammen der Zinkretorten. — Der Zug fährt nämlich durch die Zinkhütte von Corphalie; ein paar Schritte weiter folgt noch eine Zinkhütte, die von Delaminne. Der Reisende befindet sich in der Mitte der grössten oder richtiger der ausgedehntesten chemischen Fabrik der Welt. Die Säurekammern dieser Fabrik bedecken eine Fläche von mehreren Kilometern. Die Kammern sind recht zahlreich und geräumig, sie sind solid angelegt, weisen keine undichten Stellen, bedürfen keiner Bleilöther, enthalten überhaupt kein Blei. Und das Schönste dabei ist, dass die Kammern aus Contactsubstanz bestehen. Seit etwa 80 Jahren sind diese Contactsubstanzkammern im Betriebe. Sie bestehen aus langen, etwa 2 m tiefen Gängen, die im Thonschieferlager angelegt und mit einer einige Meter starken Schicht der obigen „Rückstände“ aus den früheren Jahrhunderten überdeckt sind. Das beim Rösten der Zinkblende resultirende schwefligsaure Gas wird durch diese kilometerlangen Gänge hindurchgeschickt. Einer der Vorfahren der jetzigen Besitzer beobachtete nämlich, dass Schwefligsäuregas im Contact mit Luft und feuchter Thonerde sich in Schwefelsäure umwandelt, die dann mit der Thonerde schwefelsaure Thonerde bildet. Die Gänge bez. Canäle haben ein Gefälle, so dass die in ihnen condensirten Wasserdämpfe abfliessen, nachdem sie einen Theil der gebildeten schwefelsauren Thonerde aufgelöst haben. Hin und wieder werden die Gänge geöffnet und die aufgeschlossene Masse ausgelaugt. Die Laugen werden zum Theil durch Zusatz von Krystallisationsmitteln auf Alaun, zum Theil auf schwefelsaure Thonerde verarbeitet. Von dem grössten Theile des mitaufgelösten Eisens werden sie durch Behandlung mit den thonerdehaltigen Rückständen befreit. Diese Behandlung beruht auf der Eigenschaft der Thonerde, den grössten Theil des Eisenoxyds aus Eisensulfatlösungen auszufällen und dabei selbst in Lösung zu gehen. Das so hergestellte Thonerdesulfat ist allerdings noch eisenhaltig (es enthält bis 3 Proc. Eisenoxyd), kann aber doch zum Leimen von geringen Papiersorten verwendet werden.

In den fünfziger Jahren fand Prof. Thomsen in Kopenhagen ein Verfahren zur Verarbeitung von Kryolith, einem Mineral, das in grösseren Mengen bis jetzt nur in Grönland aufgefunden worden ist²⁾. Seiner Zusammensetzung nach ist Kryolith ein Doppelsalz aus Fluoraluminium und Fluornatrium ($\text{Al}_2\text{F}_6, 6\text{NaF}$) und kann bei Ver-

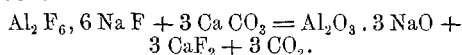
^{*)} Anmerkung. In England giebt es allerdings ein ziemlich bedeutendes Unternehmen „Australian Alum Co.“, das den australischen Alaunstein verarbeiten soll.

²⁾ Das Vorkommen von Kryolith in Californien und Sibirien (Miassk) bietet nur für Mineralogen Interesse.

arbeitung auf Thonerde theoretisch 24 Proc. Thonerde ergeben. Das Mineral findet sich in Grönland nur selten in reinem Zustande, meist ist es mit verschiedenen tauben Gesteinsarten vermengt, und der Reinheitsgrad des aus verschiedenen Schichten aus gleichen Fundstätten geförderten Gutes ist sehr schwankend. Zur Ausfuhr gelangt meist nur Kryolith, der weniger als 20 Proc. Verunreinigungen enthält.

Nach dem Verfahren von Thomsen wurde Kryolith mit Kalkstein gemischt in Flammöfen stark calcinirt. Die Aufschliessungsart gab aber erst dann verwertbare Resultate, als man zu dieser Mischung noch Flussspath zwecks leichter Sinterung des Calcinirgutes hinzusetzte.

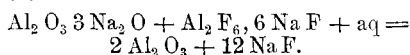
Die im Ofen sich vollziehende Reaction lässt sich durch folgendes Schema wiedergeben:



Durch Auslaugen der aus dem Ofen kommenden Masse erhält man Aluminatlaugen, die vom unlöslichen Calciumfluorid und den verschiedenen Beimengungen leicht getrennt werden können. Diese Laugen wurden dann mit Kohlensäuregas behandelt, wodurch Thonerdehydrat ausgefällt wurde, unter gleichzeitiger Entstehung von kohlensaurem Natron. Trotz anhaltendem Auswaschen konnte man nach diesem Verfahren keine reine Thonerde erhalten, sondern nur ein stark sodahaltiges Product, das eine Art Doppelverbindung zwischen Thonerde, Natron und Kohlensäure darstellt. Diese Verbindung entsteht stets, wenn die Aluminatlaugen stark natronhaltig sind, was ja beim Kryolithverfahren, das ein Trialuminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ ergibt, unvermeidlich ist. Das sodahaltige Thonerdehydrat hat aber den grossen Vorzug, in Schwefelsäure ungemein leicht löslich zu sein.

Für das Verfahren von Thomsen wurden zahlreiche Modificationen vorgeschlagen und zum Theil auch praktisch verwert.

So wurde vorgeschlagen, die Aluminatlaugen nicht mit Kohlensäure zu fällen, sondern mit einer neuen Menge von Kryolith zu kochen, wobei sich folgender Vorgang abspielt:



Das Fluornatrium wurde dann mit Ätzkalk behandelt und gab Ätznatron und Calciumfluorid, das in den Glashütten Verwendung fand. Von Sauerwein, später von Hahn wurde dies Verfahren in der Weise modificirt, dass der Kryolith von Anfang an mit Ätzkalk auf nassem Wege aufgeschlossen wurde.

Ausserhalb Dänemark wurde dies Verfahren in den Alaunwerken in Harburg a. Elbe, in Goldschmieden in Schlesien, in Warschau und in der Pennsylvania Manufacturing Salt Co. eingeführt. Dem Kryolithverfahren wird in der in der neueren Zeit erschienenen Litteratur sowie in den Vorträgen der Hochschullehrer noch viel, vielleicht sogar zu viel Aufmerksamkeit gewidmet. Das Verfahren wird in Europa seit über zwanzig Jahren überhaupt nicht mehr ausgeübt und zwar aus vielen schwerwiegenden Gründen. Erstens sind die Kryolithlager schon sehr erschöpft, zweitens hätte man, selbst wenn man jetzt irgendwo neue Kryolithlager auffinden sollte, dafür viel lucrativere Verwendung als zur Thonerdedarstellung; auch sind inzwischen viel ausgiebigere Rohmaterialien für die letztere gefunden worden. Dasselbe trifft auch für die amerikanischen Verhältnisse zu. Die dortige Pennsylvania Manufacturing Salt Co. in Natrona, Pa., besitzt von der dänischen Regierung das Monopol für die Ausbeutung der Kryolithlager, soweit das Fördergut für Amerika bestimmt ist. Diese Gesellschaft fördert jährlich 8 bis 10 Tausend Tonnen Kryolith mit ca. 20 Proc. Verunreinigungen³⁾. Aus dem Bericht von Prof. O. Witt über die Chicago-Ausstellung sowie aus den Angaben in Rothwell's „The Mineral Industry“ für das Jahr 1899 ist zu ersehen, dass diese Fabrik auch jetzt noch den Kryolith auf Thonerde verarbeitet. Der ehemalige Leiter dieser Fabrik, Parker, erwähnt dagegen in einer Abhandlung über schwefelsaure Thonerde nur die Verarbeitung von käuflichem

³⁾ Dieser Rohkryolith wird nach dem Ausweise der amerikanischen Zollbehörden mit 6 M. pro Doppelcentner berechnet, dagegen wird in Europa wie in Amerika guter Kryolith (künstlich hergestellt), wie er zu Emaillewaaren-, Aluminium- (als Flussmittel) u. a. Fabrikationen verwendet wird, mit etwa 70 M. pro Doppelcentner bezahlt.

Die Kryolithzufuhr der Pennsylvania Manufacturing Salt Co. betrug (nach Rothwell):

(Werthangabe nach Schätzung der amerikanischen Zollbehörde.)

| Tons à 1000 kg | 1m Werthe von Doll. |
|----------------|---------------------|
| 1893 9 574 | 126 688 |
| 1894 10 684 | 142 494 |
| 1895 9 425 | 125 368 |
| 1896 3 009 | 40 056 |
| 1897 10 115 | 135 114 |
| 1898 6 201 | 88 501 |
| 1899 5 879 | 78 676 |

Die Gesamtmenge des in Grönland geförderten Kryoliths betrug nach dem Ausweise der dänischen Regierung

| | |
|------|------------|
| 1896 | 6 058 tons |
| 1897 | 13 150 - |

Die amerikanischen Durchschnittspreise für Kryolith im Jahre 1899 waren ca. 7,50 cts. pro Pfund, also ca. 70 M. pro Doppelcentner.

(meistens aus Deutschland bezogenem) Thonerdehydrat.

Das Kryolithverfahren hat den ersten Anstoss gegeben, die Alaune durch schwefelsaure Thonerde zu verdrängen. Dies wurde schon 1845 von Pommier und einzelnen anderen französischen chemischen Fabriken versucht, aber ohne Erfolg.

Der Ersatz der Alaune durch Thonerdesulfat muss als unbedingter Fortschritt betrachtet werden. Alaun enthält keine volle 11 Proc., Thonerdesulfat dagegen 15 Proc. Thonerde und in Folge dessen verhält sich die Ausgiebigkeit der letzteren zum Alaun wie 3 zu 2. Auch die Fracht-, Verpackungs- und andere Spesen stellen sich pro Einheit Thonerde im Sulfat billiger als im Alaun.

Ausserdem geht das mit dem Alaun zugeführte Kaliumsulfat gänzlich verloren, was vom volkswirtschaftlichen Standpunkte aus nur zu bedauern ist.

In den siebziger Jahren begann man sich immer mehr der Fabrikation von schwefelsaurer Thonerde zuzuwenden und die Industrie wies zwei Strömungen auf: einerseits die Darstellung von schwefelsaurer Thonerde durch directe Aufschliessung von Thonschiefer und anderen Thonmaterialien, andererseits die Verarbeitung von Thonerdehydrat mit Schwefelsäure, das nach dem Aluminatprocesse gewonnen wurde. Bis jetzt noch kämpfen die beiden Processe mit einander. In Deutschland und Russland hat das alkalische Verfahren gesiegt, in Frankreich ist dieser Process im Vordringen und in England noch im Versuchsstadium. Die Schwierigkeiten, mit denen die beiden Processe zu kämpfen haben, sind verschiedener und beinahe entgegengesetzter Natur. Wir wollen darauf zunächst näher eingehen.

Der Consument stellt gewöhnlich beim Einkauf von schwefelsaurer Thonerde folgende Forderungen an die Waare: Sie soll möglichst frei von Eisen, möglichst neutral sein, d. h. keine freie Säure enthalten, soll leichte und vollständige Löslichkeit, thunlichst hohen Thonerdegehalt und dazu tadelloses schneeweisses Aussehen zeigen. — Vor einigen Jahren erschien in unserer Vereinszeitschrift eine grössere Abhandlung von Lunge und Kéler (1894, S. 670) über die Analyse der schwefelsauren Thonerde, und da wird über die Bestimmung des Eisengehaltes dieser Waare bis auf Tausendstel und Zehntausendstel Proc. berichtet. Wie die Versuche zeigen, giebt Alizarin z. B. schon bei Anwesenheit von 0,001 Proc. Eisen keine ganz reine Nuance.

Das sind keine Laboratoriumstüfteleien, sondern Erfahrungen aus der täglichen Praxis

der Färberei. Dass die Papierfabrikanten ebenso vorgehen, obzwar sie es durchaus nicht so nöthig haben, sei nur nebenbei erwähnt. Die chemische Fabrik wird mithin vor die Aufgabe gestellt, aus einem Rohmaterial, das gew. Thonerde und Eisen enthält, beinahe chemisch reine schwefelsaure Thonerde durch directe Behandlung mit Säure auf einfachem Wege und ohne viele Manipulationen herzustellen. Als Chemiker muss man sich sagen, dass das eine Sache der Unmöglichkeit ist, und das trifft auch zu. Zahllose Verfahren wurden in Vorschlag gebracht und auch versucht, alle aber scheiterten, sei es an chemischen Schwierigkeiten, welche die quantitative Ausfällung der Eisenverbindungen verhindern, sei es an mechanischen Hemmnissen (Filtration der Laugen von dem als Berliner Blau niedergeschlagenen Eisen): Diese Frage kann nur zum Theil gelöst werden, und einer der Wege dazu wurde angedeutet bei der Arbeitsweise von Delaminne, wo eisenhaltige Thonerdesulfatlaugen mit thonerdehaltigen Materialien oder direct mit Thonerde behandelt wurden, wobei die Thonerde in Lösung geht und Eisen niederschlägt. Andere der zur Enteisung der Thonerdesulfatlaugen vorgeschlagenen Verfahren beruhen auf Anwendung von kräftigen Oxydationsmitteln. Da aber fast alle solche Verfahren nur auf verdünntere Laugen anwendbar sind, so sind sie, abgesehen von den Kosten für die eigentliche Enteisung, mit so hohen Concentrationskosten verbunden, dass sie nur in den seltensten Fällen Anwendung finden können. Bei anderen Verfahren, wie z. B. von Spence in England und Pommier in Frankreich, hat man sich die Aufgabe insofern leichter gemacht, als als Ausgangsmaterial nur die besten eisenfreien Kaoline angewendet wurden. Augé in Frankreich mit Unterstützung von Francis Laure wollte die Schwierigkeiten damit umgehen, dass er statt schwefelsaurer Thonerde Natriumalaune herzustellen und einzuführen versuchte.

Da die Natriumsalze unvergleichlich billiger als die Kaliumsalze sind und der Natriumalaun etwas höheren Thonerdegehalt aufweist, so ist gar nicht zu bestreiten, dass die Anwendung von Natriumalaun vortheilhafter sei als die des Kaliumalauns. Die letztgenannten Herren behaupten in ihren Patenten wie auch anderen Publicationen, dass die Darstellung der Natriumalaune ja sehr leicht und einfach sei und die Abneigung gegen dieselben nur auf Vorurtheilen beruhe. Das steht allerdings im Widerspruch mit den sehr zahlreichen, sich zum Theil widersprechenden Patenten, die Augé zum

Schutz seiner Darstellungsweisen von Natronalaun genommen hat. Die Darstellung desselben kann nur aus eisenfreien Ausgangsmaterialien vorgenommen werden und das ist wohl der Hauptgrund, warum diese Alaune nie zur Bedeutung gelangen werden. In Frankreich besitzen einige Fabriken Lizenzen zur Herstellung von Natronalaun nach den Verfahren von Augé. Diese Fabrikation kann aber selbst in der geographischen Breite von Paris nur im Winter betrieben werden. Etwas bessere Resultate soll das Verfahren zur Herstellung von Natronalaun von Kessler geliefert haben. Jetzt wendet man zur Aufschliessung mittels Säure fast ausschliesslich „weissen“ (rosa gefärbten) Bauxit und nur in wenigen Fabriken Kaolin an. Der amerikanische⁴⁾ und irische Bauxit ist stark wasserhaltig (bis über 30 Proc. Wasser) und wird daher meistens schon vor dem Versandt in Schachtöfen oder in rotirenden Öfen geröstet. Über die Zweckmässigkeit des Röstens für die französischen Bauxite, die nur 12 bis 16 Proc. Wasser enthalten, sind die Ansichten getheilt. Die Behandlung mit Schwefelsäure wird meistens zwei- bis dreimal wiederholt, wobei jedes Mal concentrirte Säure angewendet wird. Meistens geschieht es in gusseisernen Kesseln, die manchmal mit Blei ausgefüttert sind; die älteren Werke arbeiten in mit Blei ausgeschlagenen Holzkästen, die mit in verschiedener Höhe angebrachten Ausflusssutzen versehen sind. Mit französischem Bauxit dauert die Aufschliessung mehrere Tage, die amerikanischen und irischen schliessen sich leichter auf. Gewöhnlich ist man der Ansicht, dass die Laugen um so weniger Eisen lösen, je stärker sie sind. Gewisse Schwierigkeiten verursacht die Klärung der Laugen. Der verbleibende Rückstand aus Kieselsäure, Gips und unaufgeschlossen gebliebener Thonerde enthält noch viel Säure,

⁴⁾ Zahlreiche Analysen von amerikanischem Bauxit, direct von den Gruben bezogen, zeigten im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

| | |
|-------------------------|------------|
| Thonerde | 48,7 Proc. |
| Eisenoxyd | 2,1 - |
| Kieselsäure | 33,2 - |
| Flüchtige Bestandtheile | 16,0 - |

Der Bauxit, der nach Dunlop („Electrician“, Fischer's Jahr.-Ber. 1896, 196) zur Thonerdefabrikation zwecks Aluminiumgewinnung von der Pittsburgh Reduction Company verwendet wird, soll folgende Zusammensetzung zeigen:

| | |
|-------------|----------|
| Thonerde | 59 Proc. |
| Eisenoxyd | 2 - |
| Titansäure | 4 - |
| Kieselsäure | 3 - |
| Wasser | 32 - |

Was aber Dunlop meint, indem er angiebt, „um Natronaluminat herzustellen, braucht Bauxit nur wenig mit Soda gebrannt zu werden u. s. w.“, ist nicht recht klar. So leicht geht das doch nicht.

das Auswaschen derselben ist aber kaum lohnend, da das Eindampfen der Waschwässer zu kostspielig ist. Die Verluste an unaufgeschlossener Thonerde und Säure sind um so geringer, je besser der Bauxitbrei durchgerührt wird. Aus diesem Grunde sowie aus Rücksicht auf die Gesundheit der Arbeiter kann man nicht warm genug die Anwendung von mechanischen Rührvorrichtungen empfehlen. In manchen Werken wird Luft und Dampf durch das Reaktionsgemisch durchgeblasen und dadurch das mechanische Rührwerk ersetzt. Während der Aufschliessung mit frischer Säure, besonders in den ersten Stunden, findet eine sehr lästige Entwicklung von nitrosen Dämpfen statt, da die Kammer Säure nie von Stickstoffsäuren vollkommen frei ist; darum soll nie unterlassen werden, über die offenen Aufschliessungsapparate gut functionirende Abzugsvorrichtungen anzubringen. Die abgezogenen Laugen von etwa 35° Bé. werden geklärt und gelangen zur Concentration. Dieselbe findet in offenen, mit Blei ausgekleideten Pfannen statt. Versuche, die Concentration in Vacuumapparaten durchzuführen, sind meines Wissens bis jetzt nur im Projecte, und dass das Problem gewisse Schwierigkeiten aufweist, ist nicht in Abrede zu stellen. Die Laugen zeigen meist eine stark saure Reaction. Es hängt von der Geschicklichkeit des Betriebsleiters ab, die freie Säure thunlichst (mittels überschüssiger Thonerde) zu neutralisiren; weniger gut geleitete Betriebe neutralisiren mit Zink, Soda, Kalk, Magnesia u. s. w. Das ist ja viel leichter, aber die Qualität der erzeugten Producte ist entsprechend geringer.

Wie aus dieser Beschreibung ersichtlich, ist diese Fabrikationsweise von schwefelsaurer Thonerde sehr rudimentär, damit soll aber nicht behauptet werden, dass sie nicht mehr daseinsberechtigt sei.

Es giebt eine Reihe von Fällen, wo man mit eisenhaltiger schwefelsaurer Thonerde ganz gut auskommen kann und wo es Verschwendung wäre, unbedingt reine Waare verwenden zu wollen. So z. B. stellen viele Papierfabrikanten sehr rigorose Forderungen bezüglich der Abwesenheit von Eisen und freier Säure im Sulfat, das zur Papierleimung bestimmt ist. Es ist ja nicht zu zweifeln, dass man für die Fabrikation der sogen. Luxuspapierarten thatsächlich möglichst eisenfreies Sulfat anwenden muss, für gewöhnliche Papierarten (Schreib- und Druckpapier) ist aber ein Sulfat mit 1 oder 1½ Proc. Eisen ganz gut verwendbar, und gewöhnlich enthalten die mittleren Sulfatsorten auch nicht mehr, da zur Fabrikation nach dem sauren Verfahren in Frankreich wenigstens nur

Bauxite mit weniger als 3 Proc. Eisenoxyd und mehr als 60 Proc. Thonerde verwendet wird; aus 100 kg eines solchen Bauxits bekommt man etwas über 300 kg Sulfat (mit ca. 14 Proc. Thonerde), und da ist es klar, dass in solchem Falle das Sulfat höchstens 3 : 3 = 1,00 Proc. Eisenoxyd enthalten kann.

Noch merkwürdiger steht es mit den Forderungen der Papiermacher, das Sulfat soll keine freie (durch Thonerde ungesättigte) Säure enthalten. Schade nur, dass keine stichhaltigen Gründe dafür angegeben werden können. In früheren Zeiten hatten die Papierfabrikanten wenigstens einen Schein eines Grundes, indem sie behaupteten, dass man oft mit Ultramarin gebläutes Papier zu leimen hat, und da würde das Ultramarin durch die freie Säure leiden. Jetzt aber verwendet man zu diesem Zwecke so gut wie gar kein Ultramarin mehr, sondern Anilinfarbstoffe (meistens Methylenblau), die durch die schwache, beinahe unendlich im Holländer verdünnte Säure nicht im geringsten leiden können. Dass die metallischen Theile der Holländer, wie Manche behaupten, durch solch verdünnte Säure leiden können, ist ebenfalls so gut wie ausgeschlossen.

Aber auch direct angestellte Versuche haben gezeigt, dass man auch ganz ohne Thonerdesulfat und nur mit Säure allein das Papier gut leimen kann. Andererseits setzen die Papierfabrikanten, wenn die Leimung aus irgend welchem Grunde nicht gelingen will und alle anderen Mittel versagen, pro Holländer 1—2 kg starker Schwefelsäure hinzu.

Was für Mengen schwefelsaurer Thonerde zur Papierleimung verbraucht werden, lässt sich aus der Thatsache schliessen, dass im Grossen und Ganzen für 100 kg Papier 4 kg Sulfat verwendet werden (sämmliche Papierarten, also Schreib-, Bücher-, Zeitungs-, selbst Packpapier, nur Cigaretten- und Löschpapier ausgenommen, werden geleimt). Das Papier für die sehr billigen belgischen Zeitungen wird mit 3,5 Proc., das Papier für die grossen Pariser Zeitungen (z. B. Temps u. s. w.) mit 8 Proc. Thonerdesulfat geleimt. Wie sehr die Ansichten der Papierfabrikanten über die Ansprüche, die an die schwefelsaure Thonerde zu stellen sind, auseinandergehen, zeigen die zahlreichen Fälle, wo zur Herstellung gleicher Papierqualitäten ein Fabrikant möglichst reine schwefelsaure Thonerde verlangt und der andere sich mit den zwei- bis dreimal billigeren „Alumcakes“ begnügt. Die in England so verbreiteten Alumcakes finden jetzt auch in Deutschland, wenigstens am Rhein, Eingang. Sie werden durch Behandlung von Kaolin und anderen

Thonen mit Schwefelsäure dargestellt. Die breiartige Masse, wird, ohne von der Kieselsäure getrennt zu werden, bis zum Trocknen eingedampft und so dem Handel übergeben. Einzelne Muster zeigen bis zu 22 Proc. löslicher Thonerde und über 20 Proc. unlöslichen Rückstand, der aus unaufgeschlossener Thonerde, Kieselsäure etc. besteht; diese Alumcakes dienen mithin gleichzeitig als Leim- und Füllmittel.

Für das Leimen von gewöhnlichen Papieren ergibt mithin die saure Aufschliessung recht brauchbare Producte. — Dagegen trifft das nicht für die Fälle zu, wo die Thonerdesalze als Beizen in der Färberei und Gerberei angewendet werden. Dort ist der saure Process nicht mehr am Platze, und so wollen wir zur alkalischen Aufschliessung übergehen.

Als in den fünfziger Jahren St.-Claire Deville und Wöhler die Darstellung von Aluminium im Grossen durchzuführen beabsichtigten, war eine der ersten Fragen — die Thonerdedarstellung. Im Laboratorium wurde die Thonerde durch Niederschlagen aus ihren Salzlösungen mittels Alkalien oder durch sehr starkes Glühen von Ammoniakalaun in reinem Zustande erhalten. So plausibel, wie diese Verfahren vom ersten Anblick sind, so mühevoll ist die Durchführung derselben in Fällen, wo es sich um grössere Mengen Thonerde handelt. — Nun war es schon seit Langem bekannt, dass in Südfrankreich eine rothe Gesteinsart vorkommt, die Eisen, Thonerde, Titansäure und Kieselsäure enthält. In den dreissiger und vierziger Jahren fehlte es auch nicht an Versuchen, diese Gesteinsart, die unter dem Namen Bauxit bekannt ist, auf Eisen zu verhütten; der Erfolg war jedoch gering. Die Herren Lechatelier und Morin, Mitarbeiter der genannten Forscher, nahmen die fabrikmässige Darstellung von Thonerde auf, indem sie diesen Bauxit mit Soda zusammenmengten und der Calcination unterwarfen. Die Masse sintert zusammen; das Schmelzen muss verhindert werden. Die gesinterte Masse wird nach dem Abkühlen ausgelaugt. In die Lösung gehen Thonerdenatron und etwas Natriumsilicat. Die Lösungen können bei sorgfältiger Arbeit ganz eisenfrei erhalten werden, da das Eisenoxyd unter gewöhnlichen Bedingungen in alkalischen Flüssigkeiten ganz unlöslich ist. Die erhaltenen Aluminatlaugen sind im concentrirten Zustande ziemlich unbeständig, und schon Morin-Lechatelier beobachteten die freiwillige Ausscheidung der Thonerde aus der Aluminatlösung. Sie zogen jedoch vor, die Natriumaluminatlösung, ebenso wie Thomsen

in Kopenhagen, mittels Kohlensäure zu zersetzen. Die hierbei ausgeschiedene Thonerde wurde zur Verarbeitung auf Aluminium verwendet, indem sie mit Kohle gemengt und das Gemisch in der Hitze der Einwirkung von Chlor ausgesetzt wurde. Das abdestillirende Chloraluminium bez. das Chloraluminium-Chlornatriumsalz wurde mit metallischem Natrium verarbeitet. Da aber die Aluminiumfabrikation sich in den sechziger Jahren nicht halten konnte, so musste auch diese Thonerdeherstellung aufgegeben werden.

Wie schon erwähnt, arbeitete während dieser Zeit die Fabrik Goldschmieden nach dem Kryolithverfahren. Der Kryolith wurde aber nach und nach knapp und theuer, und so fing die Fabrik an, sich für das Verfahren Lechatellier-Morin zu interessiren, um so mehr als die Fabrikeinrichtungen für die letzt erwähnten beiden Verfahren viel Gemeinsames aufweisen. Es waren die Gebrüder Löwig, die sich dabei besonders verdient gemacht haben. Die Arbeitsweise ist vor einigen Jahren von Prof. Konr. Jurisch⁴⁾ eingehend beschrieben worden und ist in ihren Hauptzügen auch jetzt noch maassgebend; darum soll sie hier nur kurz behandelt werden.

Rother Bauxit mit etwa

| | |
|----------|--------------|
| 60 Proc. | Thonerde, |
| 22 - | Eisenoxyd, |
| 3 - | Kieselsäure, |
| 3 - | Titansäure, |
| 12 - | Wasser |

wird gemahlen, mit Soda gemischt und in Flammöfen der Calcination unterworfen. Der Betrieb hat manche Ähnlichkeit mit dem Leblanc-Soda-Process. Die Calcination dauert etwa 4—5 Stunden. Schon nach dem Aussehen einer herausgezogenen Probe lässt sich beurtheilen, ob die calcinirte Masse gar ist und herausgezogen werden kann. Man ist dabei sehr abhängig von den Heizern und den eigentlichen Ofenarbeitern, und als geeignetster „modus vivendi“, da mit der Controle allein nicht auszukommen war, stellte sich ein System von Prämien heraus, die sich nach der Zahl der Chargen und nach der Ausbeute richten. Chargen mit einer geringeren Ausbeute als die als normal festgesetzte wurden nicht mitgerechnet, unter Umständen zogen sie sogar einen Lohnabzug mit sich. Die Prämien wurden berechnet nicht pro Arbeiter, sondern für jede Gruppe von Arbeitern, die an einem Ofen arbeiteten. Bei manchen Lohnauszahlungen erhöhte sich der Verdienst der Arbeiter bis zu 30 Proc., und dass gerade zu solchen Zeiten die Monatsabschlüsse der Fabrikation

am günstigsten waren, braucht nicht erst besonders hervorgehoben zu werden.

Die fertig calcinirte Masse wurde nach dem Abkühlen kochend ausgelaugt; die Auslaugevorrichtungen sind an verschiedenen Orten ganz verschieden. Das Auslaugen findet mit und ohne Überdruck statt; die Laugen kommen dann in die Filtrirabtheilung. Auch sind Vorschläge gemacht worden, das Auslaugen und das Filtriren in einem Apparate auszuführen.

Die erhaltenen Lösungen sind nach dem Filtriren klar, trüben sich aber nach einigen Stunden und enthalten dann höchst fein suspendirtes Eisenoxyd, von dem sie, sei es durch Decantation, sei es durch nochmaliges Filtriren unbedingt befreit werden müssen. Leider hat man auch hier zwischen Scylla und Charybdis den richtigen Mittelweg zu suchen, da es nur zu leicht geschehen kann, dass beim Decantiren zusammen mit dem lästigen Eisenoxyd auch die Thonerde in Folge der Selbstzersetzung der Aluminatlaugen in nicht zu verachtenden Mengen verloren geht. Die Selbstzersetzung der Aluminatlaugen steht in directer Beziehung zur Concentration der Laugen: je concentrirter die Laugen sind, desto schneller schreitet die Ausscheidung von Thonerde, wie aus folgendem Versuche hervorgeht: Eine Aluminatlauge, die der Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,25 \text{ Na}_2\text{O}$ entsprach, wurde verdünnt auf 24°, 22° und 20° Bé. und die Laugen dann in offenen gusseisernen Kesseln sich selbst überlassen. Nach Ablauf von 14 Tagen wurden die Laugen wieder untersucht: in den ersten beiden Kesseln wurde eine sehr reichliche Ausscheidung von Thonerdekrusten bemerkt, und die Laugen zeigten folgende Zusammensetzung:

| | |
|--|--|
| 24° Bé. | 22° Bé. |
| $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2,79 \text{ Na}_2\text{O}$ | $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,91 \text{ Na}_2\text{O}$ |
| 20° Bé. | |
| $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,3 \text{ Na}_2\text{O}$ | |

Es ist zu empfehlen, für die Versuche mit Aluminatlaugen keine Glas- oder Steingutgefässe zu nehmen und grössere Mengen von Laugen anzuwenden, da die meisten Glassorten durch die Aluminatlaugen „blind“ werden und bei Versuchen mit kleinen Mengen die Resultate durch den Einfluss der Gefässwandungen beeinträchtigt werden können. Die Aluminatlaugen gelangen nun zur Carbonisation, d. h. zur Behandlung mittels Kohlensäuregas, das jetzt fast ausnahmslos aus den Kalköfen erhalten wird. Zur Zeit des Kryolithprocesses erhielt man gewöhnlich einen Thonerdeniederschlag, der nach der Filtration und Auswaschen noch bis zu 30 Proc. Soda und viel Kohlensäure zurückhielt, jetzt erhält

⁴⁾ Die Fabrikation von schwefelsaurer Thonerde. Fischer's Verlag, Berlin 1894.

man fast nach Belieben reine Thonerde in leichter oder schwerer löslichem Zustande; für die Thonerdesulfatfabrikation wird die erste, für die Aluminiumfabrikation kann auch die zweite Modification hergestellt werden. Mit der Beendigung der Carbonisation sind auch die allergrössten Schwierigkeiten des Processes zu Ende.

Der gewonnene Thonerdehydratschlamm wird zum Theil direct auf schwefelsaure Thonerde verarbeitet, zum Theil getrocknet und kommt dann als Thonerdehydrat mit 3 Moleculen Wasser in den Handel, zum Theil wird er ganz entwässert und dient zur Aluminiumfabrikation. Richtig ausgefallte Thonerde löst sich in Schwefelsäure ohne jede Schwierigkeit⁶⁾. — Die gewöhnliche schwefelsaure Thonerde des Handels wird mit ca. 15 Proc. Thonerde hergestellt. In den letzten Jahren wird in England und Frankreich eine 17- bis 18 proc. Waare unter den Bezeichnungen „concentrirte“, „raffinirte“ schwefelsaure Thonerde in Stücken, Graupen und in Pulverform verlangt, deren Fabrikation übrigens ganz glatt verläuft und keine erheblichen Schwierigkeiten oder Absonderlichkeiten bietet.

Bei der Behandlung von Aluminatlaugen mit Kohlensäure bildet sich gleichzeitig mit der Thonerde kohlen-saures Natron — Soda. Die bei der Filtration abfliessenden Laugen zusammen mit den Waschwässern ergeben eine Lauge von etwa 12—15° Bé., und in Folge ihrer Reinheit eignen sie sich vorzüglich zur Krystallsodafabrikation. Nur einen Fehler hat die Sache — die Schwierigkeit, für solche grossen Mengen Krystallsoda, wie sie die Thonerdefabriken abwerfen können, Absatz zu finden, um so mehr, als Krystallsoda in Folge ihres grossen Wassergehaltes für weiten Transport sich wenig eignet. Diese Schwierigkeiten mehr kaufmännischer Natur gaben Anlass zu Versuchen, einerseits die Bildung von Nebenproducten zu vermeiden, andererseits die Anwendung billigerer Ausgangsmaterialien zu ermöglichen. Es

⁶⁾ Viel weniger ist die so gewonnene Thonerde, selbst frisch ausgefällt, in Salzsäure oder in organischen Säuren löslich. Die in der Textil- und Lackfarbenindustrie so viel verwendete colloidale Thonerde wird durch Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde mit Krystallsodalösung und nachheriges gründliches Auswaschen des Rückstandes hergestellt. Die Darstellung von essigsaurer Thonerde geschieht auch jetzt noch meistens durch doppelte Umsetzung zwischen schwefelsaurer Thonerde und Bleizucker bez. holzessigsaurom Kalk. Zum Theil wird aber das Acetat auch durch directe Auflösung von „Thonerdenatriumcarbonat“ in Essigsäure erhalten. Die übrigen Thonerdesalze (Rhodanat, Niträt u. s. w.) werden aus Thonerdesulfat und den entsprechenden Blei- oder Baryumsalzen gewonnen.

liegt mir fern, hier auf alle diesbezüglichen Vorschläge und Versuche einzugehen; hier sollen nur die zwei oder drei Verfahren behandelt werden, die in die Praxis sich Eingang verschafften.

Ende der achtziger Jahre führte Dr. Bayer, der damals in der Tentelewschen Fabrik in St. Petersburg thätig war, eine neue, in den meisten Culturstaaten patentirte Arbeitsweise ein.

Derselben liegt die Beobachtung zu Grunde, dass die an und für sich wenig beständigen concentrirten Aluminatlaugen noch viel grössere Zersetzbarkeit zeigen, wenn etwas frisch ausgefalltes Thonerdehydrat den Laugen zugesetzt wird und dieselben dann längere Zeit stark gerührt werden.

Nach dem ersten Patente von Bayer blieb die Aufschliessung der Thonerde unverändert: Das auf irgend welche Weise hergestellte Rohaluminat wurde ausgelaugt und die Laugen geklärt. Die geklärten Laugen wurden jedoch nicht mit Kohlensäure behandelt, sondern nach dem Zusatz von etwas Thonerde durch besonders construirte, mit Rührvorrichtungen versehene Apparate hindurchgeschickt.

Erwähnenswerth ist, dass man versucht hat, statt Thonerdehydrat andere pulverförmige und krystallinische Körper hinzuzusetzen, wie z. B. Sand, gestossenes Glas u. s. w., dieselben zeigten aber die gesuchte Wirkung nicht. Die Erscheinung ist auch vom Standpunkte der modernen physikalischen Chemie sehr interessant und gab Professor Ditte in Paris Veranlassung zu zahlreichen interessanten Veröffentlichungen in den Comptes Rendus de l'Académie.

Dr. Bayer konnte constatiren, dass die Aluminatlaugen, in der oben geschilderten Weise behandelt, beim Arbeiten im Grossen etwa bis zu 70 Proc. der aufgelöst gewesenen Thonerde ausscheiden und zwar, was sehr wichtig ist, in krystallinischem, also leicht filtrirbarem Zustande. Die nach der Filtration zurückbleibenden Laugen enthalten viel freies Ätznatron und etwas Thonerdealuminat; sie werden nicht mehr auf Thonerde verarbeitet, sondern stark eingedickt und dienen zur Aufschliessung von neuen Mengen Bauxit. Letzterer wird meistens erst etwas geröstet, dann gemahlen, um schliesslich mit den eingedickten Abfalllaugen gemischt im Flammofen calcinirt zu werden. Bei diesem Verfahren ist also das einzige Ausgangsmaterial die Thonerde führenden Erze und das einzige Endproduct die Thonerde. Die einmal angeschaffte Soda bez. Ätznatron bleiben ständig im Kreislaufe der Fabrikation; nur den unvermeidlichen Verlusten an diesen Reagen-

tien muss durch Zusatz entsprechender neuer Mengen Rechnung getragen werden. Es lässt sich nicht leugnen, dass das Verfahren durch seine Einfachheit grosse Vortheile bietet.

Im Jahre 1892 (U. S. A. P. 515, 895) schlug Dr. Bayer vor, die nach der Thonerdeabscheidung zurückbleibenden Aluminatlauge, die auf ein Al_2O_3 etwa 6 NaOH enthalten, stark einzudampfen und zur Aufschliessung von Bauxit auf nassem Wege zu verwerthen. Dies Verfahren ist dann u. A. von der British Aluminium Co. in ihren irischen Thonerdewerken bei Belfast aufgenommen worden. Die ganze Arbeitsweise gestaltete sich dort in folgender Weise:

Der stark wasserhaltige irische Bauxit kann nicht roh gemahlen werden; darum wurde er grob zerkleinert und durch zwei rotirende Trockenöfen durchgeschickt. Diese Öfen stellen eiserne, inwendig mit feuerfesten Steinen ausgekleidete Trommeln dar. Sie sind übereinander und geneigt aufgestellt, so dass der Bauxit, sobald er in den oberen Ofen eingetragen wird, sich von selbst gegen die Mündung des Ofens bewegt und, an der Mündung angelangt, in den Speisetrichter des zweiten unteren Ofens hineinfällt. Nach dem Austritt aus dem zweiten Ofen ist der Bauxit zwar noch nicht ganz entwässert, lässt sich aber doch fein mahlen. Das Mahlgut kommt dann in die Auflösegefässe, welche schon die bis zum spec. Gew. 1,45 eingedickten Abfallaluminatlauge enthalten. Man trägt das gemahlene Product nach und nach in die Lauge ein, dann werden die Apparate geschlossen und das Gemisch beim Überdruck von 5 bis 6 Atmosphären 3 Stunden lang gekocht.

Ob die betreffenden Werke auch jetzt noch so arbeiten, sei dahingestellt. Es hat sich nämlich erwiesen, dass der irische Bauxit in Folge seines hohen Kieselsäuregehaltes für das Verfahren sich nicht eignet, so dass die Gesellschaft andere Bauxitarten verwenden musste. Gleich ungünstige Resultate hat der Verfasser mit dem irischen Bauxit bei den Versuchen, ihn nach dem weiter erwähnten Péniakoff'schen Verfahren zu verarbeiten, erhalten. Dagegen soll er sich zur directen Aufschliessung mit Säure sehr gut eignen.

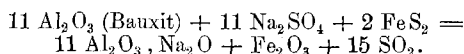
Wie schon erwähnt, machte Dr. Bayer zwei verschiedene Vorschläge — der eine die freiwillige Abscheidung der Thonerde, der andere die Aufschliessung des Bauxits auf nassem Wege betreffend. Es ist durchaus nicht nothwendig, die beiden Arbeitsweisen zu verknüpfen. Diejenigen, die die Schwierigkeiten bei dem Betriebe von Leblancartigen Handöfen aus eigener Erfahrung

kennen, werden auch die Vorzüge des nassen Aufschliessungsverfahrens zu würdigen verstehen. Auch mit der Ausbeute dieser Aufschliessungsweise könnte man sich zufrieden geben. Das „Aber“ liegt in der Construction von passenden Apparaten. Dieselben müssen einen effectiven Überdruck bis zu 10 Atmosphären ertragen können, der darin sich befindende Bauxitschlamm bez. -Brei erfordert sehr kräftige Rührvorrichtungen, und sämtliche Dichtungen und Packungen sollen den Einwirkungen des sandigen Breies und der kochenden ätzenden Laugen widerstehen können. Man möchte beinahe die Behauptung aufstellen, dass diese Apparate nicht solid genug gebaut werden können, und man ist vor furchtbaren Katastrophen, wie die, welche im Frühling 1899 in Südfrankreich in der Thonerdefabrik Gardanne (Bouches du Rhône) sich abgespielt hat, nie geschützt. Manche Fabriken, unter anderen eine sehr bekannte süddeutsche, haben sich mehrere Jahre mit Versuchen, die nasse Aufschliessung einzuführen, im Grossen abgegeben, konnten aber zur befriedigenden Lösung der Apparatenfrage nicht gelangen und mussten die Arbeit einstellen. Das Bayer'sche Verfahren fand Anwendung u. A. in der Tentelw'schen Fabrik in St. Petersburg, sowie in den chemischen Werken von Uschkoff im Ural, wo die gewonnene Thonerde fast ausschliesslich auf schwefelsaure Thonerde verarbeitet wird, in der südfranzösischen Fabrik Gardanne, sowie in den irischen Werken der British Aluminium Co., wo die dargestellte Thonerde zur Aluminiumfabrikation dient¹⁾.

Ziemlich gleichen Alters mit dem Bayer'schen Verfahren ist auch das Verfahren von Péniakoff, das allerdings viel später zur Patentirung und technischen Ausführung reif wurde. Die Thonerdefabrikation ist nach den Péniakoff'schen Leitideen nur ein Glied einer ganzen Kette neuer chemischer Verfahren, die einen grossen Theil der anorganischen Grossindustrie umfassen sollten. Es soll hier versucht werden, den Ideengang der Erfinder wenigstens annähernd zu skizziren. Als Ausgangsproducte dienen Kochsalz, Pyrit, Bauxit, Kalkstein und Kohle.

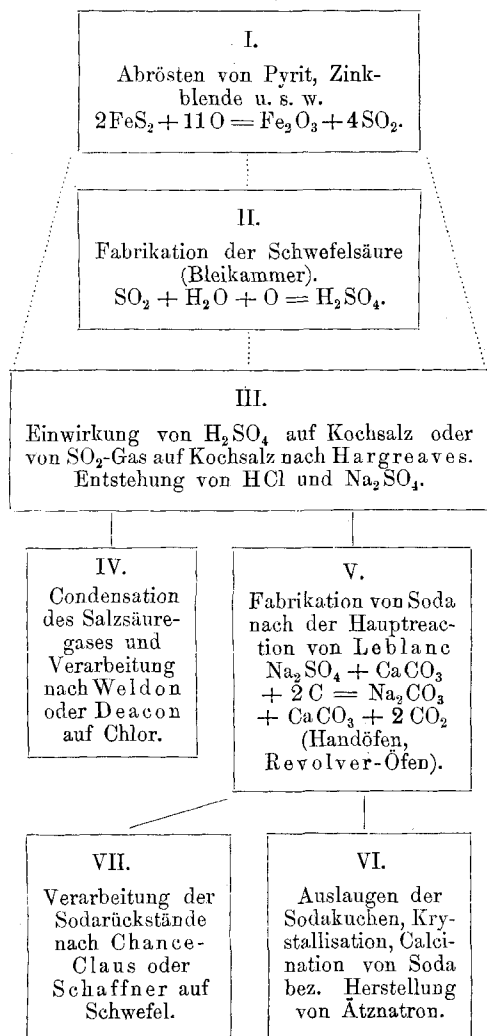
Natriumsulfat wird mit Bauxit und Pyrit gemischt und das Gemisch bis auf hohe Rothgluth erhitzt. Bei richtiger Leitung des Processes spielt sich folgende Reaction ab:

¹⁾ Vgl. den vor Kurzem in dieser Zeitschrift (1901) erschienenen Bericht von Prof. Haber über „Elektrochemie auf der Pariser Ausstellung“, in welchem manche Einzelheiten über die Darstellung von Thonerde nach dem Bayer'schen Verfahren zu finden sind.

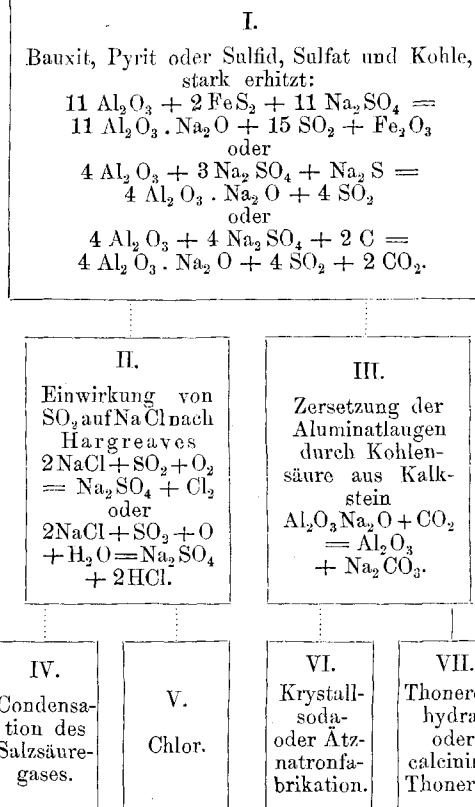


Das gebildete Aluminat wird in gewöhnlicher Weise verarbeitet und das resultirende unverdünnte schwefligsaure Gas, mit Luft gemischt, soll zur Zersetzung von Kochsalz nach der ursprünglichen Hargreaves'schen Reaction unter Bildung von Natriumsulfat und Freiwerden von Chlor verwendet werden. In seinem ganzen Umfange bildet dieser Process ein vollkommen ausgebildetes Pendant zum Leblancsodaprocess. Wie die Arbeitsweise, so haben auch die Apparate manche Ähnlichkeit. Beim Péniakoff'schen Verfahren erhält man aber die besonders vor der Verwirklichung der Schwefelregeneration so berüchtigt gewesenen Schwefelcalciumrückstände nicht, und es ergibt ausser den üblichen Leblancproducten (Soda, Sulfat, Chlor) noch eine sehr werthvolle Waare — die Thonerde. (Vgl. Schema.)

Leblancverfahren.



Verfahren von Péniakoff.



Eine fabrikmässige Verwerthung fand von diesem ganzen Cyclus bis jetzt nur die eigentliche Thonerdefabrikation.

Das Eigenthümliche und Charakteristische bei diesem Verfahren ist der Umstand, dass statt Soda das viel billigere Natriumsulfat zur Aufschliessung von Bauxit verwendet wird. Das ist allerdings nicht neu und es giebt wohl mindestens ein Dutzend Verfahren, sowohl zur Darstellung von Soda wie von Thonerde, die ein Gemisch von Natriumsulfat und thonerdehaltigem Material als Ausgangsproduct benutzen. Der principielle Unterschied liegt in dem Verlauf der Reaction und in der Entstehung von Nebenproducten. Bei sämtlichen älteren Verfahren geht das in dem Reactionsgemisch vorhandene Eisenoxyd in Schwefeleisen über. Das Schwefeleisen ist aber in Alkalien bez. in den sich gleichzeitig damit bildenden Schwefelalkalien löslich und geht daher in die Aluminatlaugen. Die letzteren sind mithin eisenhaltig, d. h. absolut werthlos. Das Péniakoff'sche Verfahren giebt bei richtiger Leitung sulfidfreies Rohaluminat. Erst nachdem das deutsche Patentamt durch eine besonders hierzu ernannte Commission den von einander verschiedenen Verlauf der betreffenden Reactionen durch Versuche con-

statirte, wurde das bezügliche Patent an Péniakoff ertheilt. Bis jetzt ist das Verfahren in zwei Fabriken eingeführt (eine in Belgien, die andere in Frankreich). Unbedingte Voraussetzung des Gedeihens eines nach diesem Verfahren arbeitenden Betriebes ist das Vorhandensein billiger Heizstoffe, was ja auch ganz natürlich ist, da in diesem Verfahren viel chemische Arbeit geleistet werden muss. Die weitere Verarbeitung des einmal erzeugten Rohaluminats geschieht in der geschilderten Weise mittels Kohlensäure, und die maschinellen Einrichtungen in diesen Phasen der Fabrikation weisen keine principiellen Neuerungen auf.

Nimmt man zur Aufschliessung von Bauxit statt Natriumsulfat Schwerspath, so verläuft die Reaction analog dem angedeuteten Schema, und es entsteht Baryumaluminat, welches im Wasser bis zu 10 Proc. (auf Baryumaluminat krystallisirt bezogen) löslich ist. Dieses Präparat ist beinahe ein Ideal eines Wasserreinigungs- bez. Antikesselstein-Mittels. Eine verdünnte Lösung von Baryumaluminat zum gewöhnlichen Speisewasser zugesetzt, schlägt sämtliche Sulfate, Carbonate und Bicarbonate, die im Wasser vorhanden waren, nieder. Die Zersetzung des Baryumaluminats verläuft in der Weise, dass das Baryum als Sulfat bzw. Carbonat ausfällt, die Thonerde verbindet sich zum Theil mit dem Calcium zu unlöslichem Calciumaluminat, zum Theil fällt sie in Form von Flocken aus. Diese Flocken reissen in Folge ihrer grossen Oberfläche auch alle suspendirten organischen Verunreinigungen des Wassers nieder. Der Niederschlag setzt sich schnell und dicht ab; da beide Bestandtheile des Reinigungsmittels ausfallen, so können sie mithin das Wasser nicht verunreinigen, wie es bei der Reinigung mittels Soda der Fall ist. Trotz seines für ein Wasserreinigungsmittel ziemlich hohen Preises fand das Baryumaluminat bereits Eingang in mehrere grössere belgische und nordfranzösische Werke¹⁾.

[Schluss folgt.]

Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation.

In der Erklärung des Herrn Dr. Hermann Fischer in No. 27 dieser Zeitschrift, die ver-

¹⁾ Auf die Anwendung von Baryumaluminat zur Wasserreinigung weist auch Prof. O. N. Witt in seinem vor Kurzem veröffentlichten Berichte über „die Chemie auf der Weltausstellung zu Paris“ („Chemische Industrie“ 1901) hin.

später zu meiner Kenntniss kam, sind fünf Grundsätze der Holzabfallverkohlung als sein geistiges Eigenthum reclamirt worden. Hierzu sei objectiv Folgendes festgestellt.

1. Die Trennung von Holztrockner und Verkohlungsapparat wurde schon lange vor Erscheinen der Patentschrift No. 99 683 in praxi ausgeführt, u. A. schon im Frühjahr 1896 von der A. G. für Trebertrocknung.

2. In oben erwähnter Patentschrift wird die Trocknung des Holzes mit warmer Luft oder „trockenem, heissem (i. e. überhitztem) Dampf“ angestrebt. In seiner Arbeit in No. 8 (1900) d. Zeitschr. spricht Herr Dr. Fischer auf S. 195, Spalte 2 davon, dass Holzabfälle viel feuchter wie Ganzholz in die Verkohlungsapparate gegeben werden können, „da jene fast vollkommen entwässert werden (im Verkohler), noch ehe ihre Verkohlung beginnt“. Der von Fischer vorgeschlagene Trockenapparat weicht in seinem Ausseren und seiner Wirkungsweise so sehr von der Idee der pneumatischen Trocknung ab, wie sie in No. 25 d. Zeitschr. beschrieben ist, dass auch für den Laien auf den ersten Blick die principielle Verschiedenheit ohne Commentar zu Tage tritt.

3. Schon in der in Heft 7 d. Zeitschr. veröffentlichten Arbeit über „Moderne Holzverkohlung“ wurde die directe Trocknung des Holzes mittels Rauchgasen bez. Abgasen der Retorten bildlich wiedergegeben, so dass die dahingehenden Reclamationen über Priorität hinfällig sein dürften. Vom Inhalte des Vortrages am 9. Januar v. J. im Bezirksverein Berlin des Vereins deutscher Chemiker erhielt ich erst aus No. 8 d. Zeitschr. Kenntniss.

4. Die Verwerthung von Holzkohlenklein nach Fischer durch Zusatz von Holzabfällen, Wasser, Holztheer bez. andern billigen brennbaren Stoffen, wie Naphtarückständen u. s. w., soll durch directes Verfeuern erfolgen, wobei das Holzkohlenklein lediglich als Heizmaterial in Frage kommt. Nach meinem Verfahren wird Holzkohlenklein, Holzabfall und Theer gemischt und verkocht, wobei ein zusammenhängendes, den Eigenschaften und Verwendungsarten der natürlichen Holzkohle gleichkommendes und entsprechendes Product entsteht. Solche Holzkohlen auf Plan- oder Treppenrosten wie anderes Heizmaterial zu verbrennen, wäre unrationell.

In den Hauptpunkten wie in den Details sind die verglichenen beiderseitigen Arbeiten verschieden, mit der einen Ausnahme, dass sie über dasselbe Thema handeln. Sache der Praxis ist es, die richtige Wahl der Arbeitsmethoden zu treffen. Wünschen wir der Frage der Holzabfallverkohlung, die für unsere deutschen Verhältnisse von wirtschaftlicher Bedeutung ist, da sie bei glücklicher Lösung uns vom Auslande unabhängig machen könnte, ein reges Interesse der Fachwelt, wozu auch meine Arbeit etwas beitragen wollte.

Berlin im August 1901.

F. A. Bühler, Ingenieur.