

### Ueber die Darstellung krystallisirter Thonerde im elektrischen Schmelzofen und einige Nebenproducte dieses Schmelzprocesses.

Von **Dr. Wilh. Heinr. Gintl**, Assistent am chem.-analyt. Institute der k. k. d. techn. Hochschule zu Prag.

Die künstliche Darstellung von krystallisirter Thonerde, welche zuerst mit Erfolg in grösserem Maassstabe von Freymy und Feil in der Glashütte zu St. Gobain (vgl. Compt. rend. LXXXV pag. 1029 und Monit. scientif. 1878 Janv. pag. 106) versucht wurde, wobei sich diese Forscher einerseits der Reaction zwischen Kieselsäure und einem schmelzbaren Aluminat (Bleialuminat) im Schmelzflusse, andererseits der Reaction zwischen Kieselsäure und Aluminiumfluorid bedienten, ist seither auch auf anderem Wege, und zwar wesentlich durch entsprechend langsam geführte Erhaltung geschmolzener Thonerde ausgeführt worden. Heute, wo man in dem elektrischen Schmelzofen und in dem Verbrennungsprocessen von Aluminium über bequeme Mittel zur Erzielung von Temperaturen verfügt, bei welchen Thonerde sowie thonerdereiche Mineralien mit Leichtigkeit geschmolzen werden können, gehört die Darstellung von krystallisirter Thonerde zu den relativ leicht durchführbaren Processen und hat sich die Technik bereits dieser Verfahrensarten bemächtigt, um in grösserem Maassstabe krystallisirte Thonerde herzustellen und dieses Product, dessen Härtegrad unter Umständen dem des natürlich vorkommenden Korunds überlegen sein kann, als Schneid- und Schleifmittel zu verwenden. Ja selbst die Herstellung von Edelsteinen von der Natur des Saphirs und des Rubins wurde auf solchem Wege in Aussicht genommen, nachdem Freymy und Feil gezeigt hatten, dass bei Gegenwart geringer Mengen von Kaliumdichromat in der Schmelze Thonerdekrystalle von einer dem Rubin ähnlichen Farbe, bei Zusatz von Kaliumdichromat und Spuren von Kobaltoxyd aber dem Saphir ähnlich gefärbte Krystalle resultiren.

Die technische Verwerthung der künstlich dargestellten krystallisirten Thonerde hat namentlich F. Hasslacher (vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 120) ins Auge gefasst, indem er, vom Smirgel ausgehend,

durch Schmelzen desselben im elektrischen Ofen unter Zusatz von Kohle ein Product darzustellen lehrte, das in Folge der durch die Reductionswirkung der Kohle bedingten Umwandlung des in den gewöhnlichen Smirgelsorten reichlich vorhandenen Eisenoxyds in metallisches Eisen, das aus der geschmolzenen Thonerdemasse sich regulinisch ausscheidet, aus mehr oder weniger reiner Thonerde bestand, die beim Erkalten der Schmelze krystallisirte und so ein wesentlich härteres Material darstellte, als der ursprüngliche Smirgel.

Ebenso haben Goldschmidt (vgl. D.R.P. 96 317) und Döllner (D.R.P. 97 408) die Bildung krystallisirter Thonerde beim Abbrennen von Gemengen von Aluminiumpulver mit Metalloxyden erreicht und so künstlichen Korund darzustellen gelehrt, dessen einzelne Krystalle nach Goldschmidt beim Niederbrennen eines Gemenges von Chromoxyd mit Aluminiumstaub eine rubinrothe Färbung zeigten.

Auch Hasslacher giebt an, dass er beim Einschmelzen des Gemenges von Smirgel mit Kohle in den Hohlräumen der Schmelze einzelne Krystalldrusen von der Farbe des Saphirs beobachtet habe, während in anderen Fällen die Masse eine röthliche Färbung zeigte.

Im vergangenen Sommer hatte ich Gelegenheit, in einer hiesigen Fabrik an Versuchen theilzunehmen, welche die Herstellung eines zur Verwendung als Schleifmittel von besonderer Härte bestimmten Productes durch Schmelzung von Bauxit zum Ziele hatten und konnte ich hierbei eine Reihe von Producten entstehen sehen, deren nähere Untersuchung mir von Interesse schien.

Es wurden verschiedene Sorten von Bauxit, theils französischen, theils österreichischen Ursprungs, z. Th. einzeln für sich, z. Th. im Gemenge mit einander verwendet und hierbei so verfahren, dass der vermahlene Bauxit mit einem geringen Procentsatze von Koks-klein oder Kohle, unter Umständen auch mit Sägemehl gemengt, mit einem mässigen Zusatze von Kochsalz im elektrischen Ofen niedergeschmolzen wurde. Der verwendete Ofen war in seiner Form dem Schmelzofen von Borchers ähnlich, Sohle und Seitenwände jedoch aus mittels Eisenbändern zu-

sammengehaltenen Kohlenplatten gebildet, die als eine Elektrode fungirten und ohne Kühlung in der Sohle eine Abstichöffnung zur Entleerung des geschmolzenen Inhaltes enthielten. Als zweite Elektrode diente ein mit einer Führung versehenes heb- und senkbares Prisma aus Elektrodenkohle. Es wurde mit Wechselstrom von im Mittel 100 Volt Spannung gearbeitet und, nachdem die beiden Elektroden einander zunächst so weit genähert waren, dass ein kräftiger Lichtbogen auftrat, das Gemisch partienweise in den Ofenraum eingetragen, während in dem Maasse, als dasselbe niederschmolz, die bewegliche Elektrode allmählich mehr und mehr gehoben wurde, während nach und nach immer weiter Gemenge eingetragen wurde, bis der Ofenraum etwa zur Hälfte mit geschmolzener Masse gefüllt war, deren Menge etwa 1 Metercentner betragen mochte.

Während des Niederschmelzens schwankte der Stromaufwand um circa 1000 Ampère bei im Mittel 100 Volt Spannung. Nach dem Niederschmelzen wurde die flüssige Masse durch die Abstichöffnung abgelassen, wobei zunächst dünnflüssige Metallmassen und weiter die etwas zähflüssige Schmelze abflossen, welche nach dem Erkalten einen mikrokrySTALLINISCHEN Block von grauer bis röthlichbraun-grauer Farbe bildete. Beim Zerschlagen eines solchen Blockes fanden sich fast jedesmal in Hohlräumen desselben grössere oft mehrere cm lange und bis 2 cm und darüber breite Krystalle, die äusserlich schwach glasglänzend und grau bis graubraun erschienen und in dünnen Schichten z. Th. hellbräunlich bis fast farblos durchscheinend waren. Unter Umständen wurden, bei Verwendung eines rothen ziemlich stark eisenhaltigen Bauxits aus Frankreich, aber auch prachtvoll blau durchscheinende bis durchsichtige Krystalle erhalten. Herr Prof. Dr. Pelikan hatte die Güte, diese Krystalle krystallographisch zu untersuchen und fand die graubraunen hellbräunlich in dünnsten Schichten fast farblos durchscheinenden Krystalle hexagonal rhomboedrisch  $0001:10\bar{1}1 = 57^\circ 33'$ , optisch einachsigt und negativ, und ebenso die gleichen Verhältnisse für die mit blauer Farbe durchscheinenden Krystalle, somit für das Kantenvinkelmaass nur eine äusserst geringe Differenz gegenüber Korund (nach Dana  $57^\circ 34' 8''$  [Miller]), der ebenfalls optisch einachsigt und negativ ist. Die Dichte der erstgenannten bräunlichen Krystalle wurde bei  $15^\circ \text{C.} = 3,55$ , jene der blau durchscheinenden Krystalle  $= 3,81$  gefunden. Die Härte der Krystalle erwies sich bei den bräunlichen wie den bläulichen der des Korunds fast vollkommen gleichkommend. Zur Ermittlung

der chemischen Zusammensetzung wurde die eine wie die andere Art der Krystalle für sich untersucht. Diese Untersuchung bot insofern einige Schwierigkeiten, als die überaus grosse Zähigkeit der Krystalle im Verein mit dem hohen Härtegrade der Überführung der Substanz in einen für die Aufschliessung geeigneten Zustand feiner Vertheilung erhebliche Hindernisse in den Weg legte. Es übrierte nur, die Krystalle in einem Stahlmörser zu pulvern und aus dem gewonnenen Pulver durch Beuteln durch ein dichtes Tuch die feinsten Theilchen zu isoliren, diese dann zu schlämmen und endlich mit Hilfe eines Magnets von unvermeidlich beigemengten Stahlpartikelchen zu trennen. Die Aufschliessung wurde durch fortgesetztes Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat im Platintiegel ausgeführt und andererseits zur Nachweisung vorhandener Alkalien sowie zur Bestimmung derselben besondere Partien durch fortgesetztes Erhitzen mit Schwefelsäure von  $40^\circ \text{Bé.}$ , in der sich die genügend fein vertheilte Substanz endlich grösstentheils löste, in Auflösung gebracht. Die qualitative Analyse ergab in der einen wie in der anderen Art von Krystallen das Vorhandensein von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Titansäure, Manganoxydul, Kalk, Magnesia und Natron.

Die nach bewährten Methoden ausgeführte quantitative Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzungsverhältnisse:

a) Bräunliche Krystalle:	
Thonerde . . . . .	81,88
Eisenoxyd . . . . .	0,79
Manganoxydul . . . . .	0,50
Calciumoxyd . . . . .	1,83
Magnesiumoxyd . . . . .	0,35
Natriumoxyd . . . . .	2,07
Titansäure . . . . .	0,65
Kieselsäure . . . . .	12,28
Summa . . . . .	100,35

b) Blau durchscheinende Krystalle:	
	1                  2
Thonerde . . . . .	66,35      70,18
Eisenoxyd . . . . .	8,36      6,33
Manganoxydul . . . . .	0,27      0,28
Calciumoxyd . . . . .	1,67      1,25
Magnesiumoxyd . . . . .	0,64      0,58
Natriumoxyd . . . . .	5,02      4,95
Titansäure . . . . .	0,50      0,59
Kieselsäure . . . . .	16,79      16,02
Summa . . . . .	99,60      100,18

Die Proben der bräunlichen Krystalle stammten von verschiedenen Schmelzen, welche mit einem Gemenge von zwei Bauxiten, und zwar einem gelben steierischen (1.) und einem rothen französischen (2.) ausgeführt worden waren, während die blau durchscheinenden Krystalle bei der Schmelzung eines anderen französischen Bauxits (3.) erhalten wurden. Die Zusammensetzung dieser

verschiedenen Bauxite wurde im Mittel von je zwei gut übereinstimmenden Analysen wie folgt gefunden:

	1	2	3
Thonerde . . . . .	68,69	64,75	62,70
Eisenoxyd . . . . .	2,35	19,65	23,25
Manganoxydul, Calcium und Magnesium . . .	Spuren	Spuren	Spuren
Titansäure . . . . .	1,55	1,26	0,54
Kieselsäure . . . . .	12,77	2,00	1,02
Glühverlust und Wasser	14,45	12,45	12,65
Summa . . . . .	99,81	100,11	100,16

Aus dem Vergleiche der Zusammensetzungsverhältnisse des verwendeten Bauxits, bez. des Gemenges der verschiedenen Sorten desselben mit jenen des erhaltenen krystallisirten Schmelzproductes muss geschlossen werden, dass bei der Schmelzung des Gemisches von Bauxit mit Kokslein, durch die Wirkung dieses letzteren sowohl, wie auch durch den Contact der geschmolzenen Masse mit der Elektrodenkohle, eine Reduction zunächst der leichter reducibaren Antheile des Bauxits unter Ausscheidung der Reductionsproducte sich vollzieht. Diese Reductionswirkung trifft natürlich zunächst das Eisenoxyd in untergeordnetem Maasse, dann aber auch das Aluminiumoxyd selbst und ohne Zweifel, wenigstens zu kleinen Antheilen, auch die sonstigen Gemengtheile des Bauxits und erklärt so die Differenz in dem Zusammensetzungsverhältnisse des Schmelzproductes gegenüber jenem des Rohmaterials.

Es tritt dies klar hervor, wenn man in Betracht zieht, dass z. B. eine Mischung von ca. gleichen Theilen des Bauxits (1.) und (2.), deren Schmelzung die bräunlichen Krystalle (a) geliefert hatte, einem Zusammensetzungsverhältnisse von im Mittel

Thonerde . . . . .	66,72 Proc.
Eisenoxyd . . . . .	11,00 -
Titansäure . . . . .	1,40 -
Kieselsäure . . . . .	7,98 -
Glühverlust und Wasser	13,44 -

neben Spuren von Manganoxydul, Calcium und Magnesium

entsprochen haben müsste, das sich beim Glühen der Masse in Folge des Wasserverlustes, bez. Glühverlustes in ein Mischungsverhältniss

Thonerde . . . . .	77,13 Proc.
Eisenoxyd . . . . .	12,71 -
Titansäure . . . . .	1,61 -
Kieselsäure . . . . .	8,52 -

umgestalten müsste, während in Folge der Reduction des Eisenoxyds bis zu dem Reste von 0,79 Proc., der sich in der untersuchten Krystallmasse noch nachweisen liess, der Procentgehalt an den übrigen Gemengtheilen sich wie folgt stellen müsste:

Thonerde . . . . .	87,68 Proc.
Eisenoxyd . . . . .	0,79 -
Titansäure . . . . .	1,83 -
Kieselsäure . . . . .	9,69 -

welcher wenigstens bezüglich des Thonerdegehaltes und des Eisenoxydgehaltes den in den Krystallen gefundenen Zahlen sehr nahe kommt.

Es bleibt dann, wenn auch mit einer partiellen Reduction der Thonerde und der Titansäure gerechnet wird, deren Vollzug aus der Zusammensetzung der weiter zu besprechenden Nebenproducte dieses Schmelzprocesses erwiesen ist, nur die Frage zu beantworten, woher das Anwachsen des Kieselsäuregehaltes und weiter das Auftreten von Natriumoxyd, dann grösserer Mengen von Calciumoxyd in dem Schmelzproducte sich erklärt. Man wird nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass speciell das Anwachsen des Kieselsäuregehaltes sowie des Calciumgehaltes in der Wechselwirkung der Koksasche mit der schmelzenden Bauxitmasse seinen Grund hat, während das Auftreten des Natriumoxyds zweifellos auf die Reaction der geschmolzenen Masse mit dem Chlornatriumgehalte der Mischung zurückzuführen ist, für deren Vollzug auch das Auftreten eines specifischen, an Salzsäure und Chlor erinnernden Geruches in den beim Schmelzprocesse entweichenden Gasen spricht.

Bei dem Vergleiche des Zusammensetzungsverhältnisses der blauen Krystalle, welche durch Schmelzung des Bauxits (3.) erhalten wurden, mit der Zusammensetzung dieses gestaltet sich die Beziehung etwas weniger durchsichtig. Wird unter Berücksichtigung des Glüh- bez. Wasserverlustes die Zusammensetzung für diesen Bauxit berechnet, so ergibt sich:

Thonerde . . . . .	71,64 Proc.
Eisenoxyd . . . . .	26,56 -
Titansäure . . . . .	0,57 -
Kieselsäure . . . . .	1,16 -

und wenn unter Zugrundelegung dieser Zahlen weiter der Reduction des Eisenoxyds bis auf den Rest von 6,33 Proc. Rechnung getragen wird, so würde sich ein Verhältniss berechnen, welches entspräche:

Thonerde . . . . .	89,88 Proc.
Eisenoxyd . . . . .	6,33 -
Titansäure . . . . .	0,71 -
Kieselsäure . . . . .	1,45 -

bei welchem der Kieselsäuregehalt auffällig niedriger sich erweist als in den aus dem Schmelzproducte gewonnenen blauen Krystallen.

Es muss daher in diesem Falle eine weit reichlichere Zufuhr an Kieselsäure aus den Aschenbestandtheilen des Koks und ohne Zweifel auch aus der Anodenkohle selbst angenommen werden als in dem ersteren Falle. Der in den blauen Krystallen nicht unwesentlich höhere Natrongehalt ist auch hier auf die Reaction der Schmelze mit dem Chlornatrium zurückzuführen.

Bezüglich der Eigenschaften der in der beschriebenen Weise erhaltenen Krystalle ist Folgendes zu bemerken. Die bräunlichen Krystalle verändern beim Glühen in der Löthrohrflamme oder Gebläseflamme ihre Färbung kaum merklich, während die bläulichen Krystalle, in feinen Splintern durch längere Zeit der Oxydationsflamme ausgesetzt, sichtlich heller und endlich graubräunlich werden. In fein gepulvertem bez. geschlämmttem Zustande liefern die bräunlichen Krystalle ein fast weisses, die bläulichen Krystalle ein schwach bläulichgraues Pulver, dessen Färbung beim Glühen unter Luftzutritt allmählich in Grauweiss übergeht.

Von Säuren greift mässig verdünnte Schwefelsäure (von ca. 40° B.) sowohl die Krystalle, als namentlich das Pulver derselben merklich an und löst beim fortgesetzten Erhitzen die feingepulverte Masse allmählich mit Hinterlassung eines Kieselsäure und Titansäure neben Thonerde enthaltenden Restes zum grössten Theile auf. Salzsäure oder Salpetersäure wirken selbst beim Erhitzen nur spurenweise lösend. Auch Fluorwasserstoff löst bei fortgesetzter Einwirkung nur unvollkommen. Leicht wird dagegen die fein gepulverte Substanz beim Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat angegriffen und unter Abscheidung von Kieselsäure endlich fast vollkommen gelöst. Durch Schmelzen mit Ätzalkalien und noch leichter mit Alkalicarbonat wird die fein geschlämmte Substanz der Krystalle leicht aufgeschlossen. Alle diese Aufschlussmittel setzen jedoch die feinste Vertheilung des Materials voraus, das in nicht völlig mehlfeinem Zustande auch der Einwirkung der genannten Aufschlussmittel einen hartnäckigen Widerstand entgegengesetzt. Hierbei ergab sich, dass der unaufgeschlossene Theil nach weiterer feiner Vertheilung und endlicher völliger Lösung nicht dieselben Gemengtheile enthielt wie der zuerst in Lösung gegangene Antheil der Substanz, sondern zumeist nur aus Aluminium bestand. Aus diesem Umstande kann wohl geschlossen werden, dass die Substanz der Krystalle nicht als eine homogene Verbindung von der Natur eines stark basischen Thonerde-Natronsilicates anzusehen ist, sondern vielmehr höchst wahrscheinlich aus Krystallen von mehr oder weniger reinem Aluminiumoxyd besteht, welche mit dünnen Schichten eines Thonerde - Natronsilicates mit variirendem Gehalte an Calcium-Magnesium bez. auch Manganoxydul und Eisenoxyd überkrustet bez. von denselben durchsetzt sind und die sich nicht ohne Weiteres mechanisch von den eigentlichen Thonerdekrystallen trennen lassen.

Von besonderem Interesse erschien die

Beantwortung der Frage, was der Träger der schönen, in dickeren Schichten fast rein indigoblauen, in feinen Blättchen jener des Saphirs völlig gleichkommenden Färbung der blauen Krystalle ist.

Mit Rücksicht auf die Ergebnisse der Arbeiten von Fremy und Feil sowie in Ansehung der häufig verbreiteten Annahme, dass der Saphir seine Färbung einem Gehalte von Kobalt verdankt, lag es nahe, anzunehmen, dass ein etwaiger Gehalt an Spuren von Kobalt die schön blaue Färbung bedinge. Es wurde darum eine sorgfältige Untersuchung der Substanz der blauen Krystalle auf einen etwaigen Gehalt an Kobalt mit einer grösseren Menge der Substanz vorgenommen, ohne dass es indessen trotz der grössten Sorgfalt, die auf die Ausführung dieser Arbeiten verwendet wurde, möglich gewesen wäre, selbst nur Spuren von Kobalt nachzuweisen. Ebenso wenig gelang es bei einer speciell noch nach dieser Richtung unternommenen Untersuchung einer grösseren Substanzmenge die Gegenwart von Chrom nachzuweisen. Es erübrigt daher nur, anzunehmen, dass die charakteristisch blaue Farbe der einen Art von Krystallen durch den Gehalt an niederen Oxyden des Titans bedingt ist, deren Gegenwart sich zwar nicht direct nachweisen, wohl aber aus dem nachgewiesenen Vorhandensein wägbarer Mengen von Titansäure in den Producten der Aufschliessung der Substanz annehmen lässt. Bekannt ist, dass das Titan zwei blau gefärbte niedere Oxyde liefert, als deren eines das von Ebelmen (Journ. pract. Chemie. 42, S. 76) durch Reduction der Titansäure im Wasserstoffstrome erhaltene Sesquioxid  $Ti_2O_3$ , als deren anderes das von O. von der Pfordten (B. d. d. chem. G. 1884, S. 727, bez. Ann. Ch. 237, S. 227) dargestellte Oxyd  $Ti_3O_5$  bez.  $Ti_7O_{12}$  zu nennen ist. Ebenso ist es bekannt, dass die Titansäure in der Borax- sowie Phosphorsalzperle bei kräftiger Reduction unter Umständen blau gefärbte Gläser zu liefern vermag. Nun ist es wohl nicht zu bezweifeln, dass bei der hohen Temperatur, welche beim Niederschmelzen der mit Koks gemengten Bauxitmasse im elektrischen Ofen herrscht, und weiters dem Contacte der geschmolzenen Masse mit der Elektrodenkohle alle Bedingungen für eine energische Reduction der im Bauxit nachweislich vorhandenen Titansäure und somit die Möglichkeit der Bildung einer der niederen Oxydationsstufen des Titans gegeben sind. Es darf wohl als berechtigt angesehen werden, wenn angenommen wird, dass es solche Oxyde sind, welche die Blaufärbung der krystallisirten Thonerde-masse bedingen.

Zur Controle der Berechtigung dieses Schlusses und zur Beantwortung der Frage, ob sich derlei niedere Oxyde in geschmolzener Thonerde mit blauer Farbe aufzulösen vermögen, habe ich es unternommen, durch Schmelzung von Gemengen von reiner Thonerde, dann von alkalihaltiger Thonerde und endlich von Thonerdesilicaten mit Titansäure in wechselndem Mischungsverhältniss im elektrischen Lichtbogen auf einer Kohlenunterlage festzustellen, ob sich hierbei Schmelzproducte von blauer Farbe erhalten lassen. Es gelang mir, durch diese Versuche nachzuweisen, dass sich namentlich bei Schmelzung von alkalihaltiger Thonerde mit geringen Zusätzen von Titansäure Schmelzproducte gewinnen lassen, die an jenen Stellen, an welchen sie im unmittelbaren Contacte mit der Kohlenunterlage waren, deutlich blaue Färbungen zeigten. Ich halte mich darum für berechtigt, auszusprechen, dass als Träger der blauen Färbung der bei einzelnen Schmelzoperationen erhaltenen blauen Thonerdekrystalle ein niederes Oxyd des Titans fungirt und ich halte es in Consequenz dieser Annahme nicht für allzu kühn, die Frage aufzuwerfen, ob nicht auch die Färbung des natürlichen Saphirs auf die Gegenwart geringer Mengen solcher niederen Oxyde des Titans zurückzuführen ist.

Es dürfte diese Frage viel eher zu bejahen als zu verneinen sein, und das umso mehr, als meines Wissens die Gegenwart von Kobalt in Saphiren bisher überhaupt noch nicht nachgewiesen wurde, während ein Gehalt derselben von Titansäure mehrfach gefunden worden ist, und weil andererseits die bekannte Thatsache, dass Saphire bei längerem Erhitzen unter Luftzutritt ihre blaue Färbung allmählich verlieren und schliesslich eine hellgelbe Färbung annehmen, weit mehr für die Gegenwart eines der Oxydation zu Titansäure anheimfallenden niederen Oxydes des Titans als für jene einer Kobaltverbindung spricht. Bei Verfolgung dieses Gedankens ergibt sich aber auch noch die weitere Frage, ob nicht auch die Annahme zulässig ist, dass die Färbung der Rubine auf einen Gehalt an Titansäure neben Eisen zurückgeführt werden kann. Denn wenn es auch bekannt ist, dass bei dem Goldschmidt'schen Verfahren der Chromgewinnung Thonerdekrystalle von ins Violette ziehender rother Färbung resultiren, die diese ihre Färbung ohne Zweifel einem Chromgehalt verdanken, und auch nach dem Verfahren von Fremy und Feil bei Zusatz von Kaliumdichromat Thonerdekrystalle von dem Rubin ähnlicher Farbe erhalten werden können, so ist doch der Nachweis eines Chrom-

gehaltes in den natürlichen Rubinen bisher nicht unzweifelhaft erbracht und auch die vergleichenden Versuche von F. Rinne (s. St. Jahrb. für Mineral. u. Paläontol. 1900, I, S. 168) über das Verhalten natürlicher und künstlicher (chromhaltiger) Rubine beim Erhitzen beseitigen nicht einen Zweifel an der Berechtigung der Annahme, dass das Färbende der natürlichen Rubine eine Chromverbindung sei. Dagegen steht die bekannte Thatsache, dass Titansäure bei Gegenwart von etwas Eisen im Reductionsfeuer schön roth gefärbte Glasflüsse zu liefern vermag, die in der Hitze gelb erscheinen und nach dem Erkalten wieder die rothe Färbung annehmen.

Diese Frage hat sich mir um so mehr aufgedrängt, als ich, wie ich im Folgenden mitzutheilen in der Lage sein werde, in den Schmelzproducten des nachweislich vollkommen chromfreien Bauxits mehrfach auch das Auftreten prachtvoll rubinroth gefärbter Partikelchen von geschmolzener Thonerde beobachtet habe.

Ich beabsichtige, diese Fragen durch Untersuchung von natürlichen Saphiren und Rubinen weiter zu verfolgen.

Wie oben bereits erwähnt, fliesst beim Ablassen der geschmolzenen Masse aus dem Schmelzofen zunächst immer eine je nach der Natur der verwendeten Rohmaterialien bald grössere bald geringere Menge eines dünnflüssigen Metalles ab, dem erst im weiteren Verlaufe des Abstiches die wesentlich zähflüssigere geschmolzene Bauxitmasse folgt. Die zuerst abfliessende Metallmasse erstarrt zu einem dem grauen Roheisen ähnlich sehenden Metalle von in der Regel feinkörnigem Bruche, doch finden sich auch Stücke, die im Bruche grobkörnig und dann stets auch von heller grauer Farbe erscheinen. Das Metall ist überaus spröde und hart, stark magnetisch, und seine Dichte bei 15° C. schwankt zwischen 6,75 und 6,78. Nicht selten findet sich das Metall an einzelnen Stellen, welche während des Erkaltingsprocesses dem Luftzutritte ausgesetzt waren, mit einer metallglänzenden kupferrothen Schichte überzogen, welche zumeist eine federförmige Zeichnung zeigt.

Diese Schichte, welche überaus dünn ist, haftet fest auf der Metalloberfläche, von der sie nur durch Auflösen der Metallmasse in verdünnter Salzsäure, in welcher sie sich unlöslich erweist, getrennt werden kann, wobei sie in zarten kupferrothen Schüppchen sich ablöst, die im Gemenge mit den sonstigen in Salzsäure unlöslichen Antheilen der Metallmasse zurückbleiben, von denen sie sich nur theilweise durch Abschlämmen scheiden lassen.

Die Untersuchung dieser Substanz, von welcher nur einige wenige Milligramme im

Zustände genügender Reinheit gewonnen werden konnten, ergab das Vorhandensein von Titan und Stickstoff als Hauptbestandtheilen neben Spuren von Kohlenstoff, Silicium und Eisen. Ob der Kohlenstoffgehalt der kupferrothen Verbindung selbst angehört oder noch auf Rechnung einer Beimengung von Graphitkohlenstoff, der sich in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstande von der Auflösung des Metalles nachweislich als Gemengtheil vorfand, zu setzen ist, konnte bei der ungewein geringen Quantität der Substanz, die zur Verfügung stand, nicht sicher entschieden werden, und behalte ich mir vor, bei Verfügbarkeit grösserer Substanzmengen diese Frage zu entscheiden. Es muss schon vorläufig unentschieden bleiben, ob der besprochene kupferrothe Anflug als Stickstofftitan oder als Cyanstickstofftitan aufzufassen ist. Die Untersuchung der Metallsubstanz selbst ergab, dass dieselbe aus Eisen, Mangan, Aluminium, Kohlenstoff, Silicium, Titan und Phosphor bestehe, und ergab die quantitative Analyse einer aus verschiedenen Stücken des Metalles gewonnenen Durchschnittsprobe folgendes Zusammensetzungsverhältniss:

Eisen . . . . .	83,15 Proc.
Mangan . . . . .	0,17 -
Aluminium . . . . .	0,35 -
Kohlenstoff . . . . .	1,44 -
Silicium . . . . .	13,94 -
Phosphor . . . . .	0,54 -
Titan . . . . .	0,24 -
Schwefel . . . . .	Spuren
Summa . . . . .	99,83 Proc.

Der Kohlenstoff ist theils gebunden, theils als Graphit vorhanden, und ergab die Bestimmung des Gehaltes an Graphitkohlenstoff im Mittel von 2 Bestimmungen 1,05 Proc. an Graphit.

Das in Rede stehende Metall erweist sich sonach als ein siliciumreiches Roheisen mit geringem Aluminium- und Titangehalt, dessen Entstehung auf die Reduction des Eisenoxyd- gehaltes des eingeschmolzenen Bauxits durch Wechselwirkung mit der beigemenkten Koks- kohle und der Anodenkohle zurückzuführen ist, deren Aschenbestandtheile auch als die Quelle des Phosphorgehaltes anzusehen sind.

Neben diesem die Hauptmenge der bei dem besprochenen Schmelzprocesse auftretenden Nebenproducte bildenden Metalle fanden sich in Hohlräumen der geschmolzenen Bauxit- masse noch andere metallische Producte. Namentlich häufig fanden sich erbsen- bis haselnussgrosse Einschlüsse von ausgesprochen metallischem Charakter, von unregelmässiger kugelförmiger Form, deren Oberfläche eine deutlich krystallinische Structur zeigte und meist farbig von messinggelb bis grün, stellenweise auch röthlich angelaufen war. Diese Massen

erwiesen sich spröde, leicht zerreiblich und zerfielen bei leichtem Drucke in Bruchstücke von grobkörnigem Gefüge, an deren Bruch- flächen sich deutlich selbst mehrere Milli- meter messende Krystallflächen erkennen liessen. Der Bruch zeigt deutlichen Metall- glanz und eine fast rein weisse Farbe. Aus- gelesene Stücke der Krystalle, die nach der Gestalt einzelner Flächen dem hexagonalen Systeme anzugehören schienen (eine krystallo- graphische Messung war nicht möglich), zeigten (im Benzol bestimmt) ein spec. Gew. = 3,16 bis 3,25 bei 15° C. und erwiesen sich nicht magnetisch.

Mit Wasser übergossen zeigten die Kry- stalle schon in der Kälte eine schwache Gas- entwicklung, welche beim Erwärmen sich steigerte; doch war die Menge des ent- wickelten Gases nur gering (kaum mehr als ein Vol.-Proc. betragend). Das Gas erwies sich als ein Kohlenwasserstoff. Leider war es bei der überaus geringen Menge des ver- fügbaren Gases nicht möglich, zu entscheiden, ob es sich um Methan oder einen anderen Kohlenwasserstoff handle. Von Säuren greift verdünnte Salzsäure die Krystalle lebhaft an und löst sie unter reichlicher Gasentwicklung zum grössten Theile auf. Concentrirte Salz- säure löst schwerer, Salpetersäure greift die Krystalle nur sehr wenig an. Concentrirte Schwefelsäure löst sie beim Erhitzen theil- weise unter Entwicklung von Schwefeldioxyd auf, während verdünnte Schwefelsäure, ähn- lich wie verdünnte Salzsäure, namentlich beim Erwärmen reichlich löst.

Kali- und Natronlauge lösen beim Er- hitzen unter lebhafter Gasentwicklung eben- falls den grössten Theil der Metallmasse auf. Im Löthrohrfeuer sind sie unschmelzbar. Die Untersuchung, zu welcher sorgfältig aus- gelesene, von anhangender Schlacke möglichst befreite Kryställchen verwendet wurden, ergab als Hauptbestandtheile: Aluminium, Eisen, Silicium, Kohlenstoff, Titan, Natrium, geringe Mengen von Calcium, Kupfer, dann Schwefel und Stickstoff.

Die quantitative Analyse ergab folgendes Zusammensetzungsverhältniss:

Aluminium . . . . .	61,38 Proc.
Eisen . . . . .	12,76 -
Silicium . . . . .	18,80 -
Kohlenstoff . . . . .	1,79 -
Titan . . . . .	1,85 -
Natrium . . . . .	1,68 -
Calcium . . . . .	0,76 -
Kupfer . . . . .	0,46 -
Schwefel . . . . .	0,59 -
Stickstoff . . . . .	Spuren
Summa . . . . .	100,07 Proc.

Aus diesem Zusammensetzungsverhältnisse im Vereine mit dem Verhalten der Masse kann geschlossen werden, dass es sich in

diesem metallischen Nebenproducte wesentlich um ein eisenhaltiges Aluminium mit eingeschlossenem Silicium und Titan und beigemengtem Aluminiumcarbid (für dessen Vorhandensein die theilweise Zersetzbarkeit mit Wasser spricht) handelt, in welchem der Gehalt an Natrium, Calcium und wohl auch ein Theil des Siliciums wahrscheinlich den anhaftenden, mechanisch nicht völlig zu trennenden Resten von schlackiger Masse angehören dürfte. Das Auftreten dieser Metallmassen, deren Kupfergehalt wohl nur auf eine mehr zufällige Verunreinigung durch in die Schmelze gelangte Theilchen des Leitungskabels zurückzuführen sein dürfte, spricht für den Vollzug eines in der Schmelze unter gewissen Bedingungen verlaufenden weitergehenden Reducionsprocesses, dem endlich auch die Thonerde selbst anheimfällt und der sich wahrscheinlich nur an den Stellen, wo die höchste Temperatur geherrscht hat, in unmittelbarer Berührung mit der Anodenkohle vollzieht.

Als sehr interessant möchte ich schliesslich noch erwähnen, dass ich in Hohlräumen einzelner Blöcke mehrfach, oft ganz isolirt, kleine (hanfkorn- bis pfefferkorn-grosse) Kügelchen von theils prächtig rubinrother, theils schön blauer Farbe vorfand, welche sich bei näherer Untersuchung als Körnchen der zuletzt besprochenen spröden krystallinischen Metallmasse erwiesen, die mit einer äusserst dünnen durchsichtigen, mikrokristallinisch erscheinenden, rubinroth oder saphirblau, theilweise auch grün (Mischfarbe aus dem Blau der aufgelagerten Schichte und dem Gelb der unterliegenden Metallmasse) gefärbten Schichte umhüllt waren, welche, soweit die Untersuchung dieser, von der Metallmasse nur schwer zu trennenden Schichte schliessen lässt, vornehmlich aus Thonerde besteht.

Ich hoffe gelegentlich grössere Mengen dieser überkrusteten Metallkügelchen sammeln zu können und dann auch in der Lage zu sein, eine genaue Untersuchung der gefärbten Umhüllungsschichten derselben vornehmen zu können.

Prag, Laboratorium für allg. u. analyt. Chemie.

### Ueber die volumetrische Bestimmung des Antimons in salzsaurer Lösung mit Permanganat und die Anwendung dieser Methode auf alle in der Praxis vorkommenden Fälle.

Von O. Petriccioli u. Dr. Max Reuter.

Die Methode von Kessler<sup>1)</sup> zur maass-analytischen Bestimmung des Antimon in

salzsaurer Lösung mittels Permanganat, soweit sie vom Autor beschrieben und von Fresenius<sup>2)</sup> wiedergegeben wird, enthält nicht jene Cautelen, welche dieselbe zu einer ebenso sicheren wie raschen, mit einem Wort „technischen“ Methode machen können. Um die richtige, hüttenmännische Verarbeitung des Minerals des Bergwerkes Rosia bei Siena (Toscana) feststellen zu können, hatten wir Gelegenheit, eine ausserordentlich grosse Zahl von Antimonbestimmungen auszuführen, und konnten wir uns dabei überzeugen, dass einige Abänderungen in der Arbeitsweise diese Methode ausserordentlich brauchbar machen.

Die Methoden zur gravimetrischen Bestimmung des Antimon, mit einziger Ausnahme der „elektrolytischen“ Abscheidung, schliessen, abgesehen davon, dass sie sehr zeitraubend sind, eine grosse Anzahl von Fehlerquellen in sich, so dass man in der Praxis, wo auf möglichst rasche und doch gleichzeitig genaue Bestimmung ein Hauptgewicht zu legen ist, dieselben unter keinen Umständen anwenden kann.

Bevor wir auf die genannte volumetrische Bestimmungsmethode genauer eingehen, wollen wir zuerst die wichtigsten bekannten Methoden einer kritischen Betrachtung unterziehen.

1. Fällung und Wägung des Antimon als Sulfid ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), Fresenius, Sharples, Rose<sup>3)</sup>.

Abgesehen davon, dass diese Bestimmungsmethode sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, leidet sie an dem bekannten Übel, dass das  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  einerseits bei gewöhnlichem Trocknen sehr leicht Wasser zurückhält, falls es als rothes  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  gewogen wird, und dass andererseits, wenn man es in die schwarze Modification überführt, sehr leicht und geradezu unvermeidlich Verluste an Sb durch Sublimation im  $\text{CO}_2$ -Strom eintreten<sup>4)</sup>. Auch jene Abänderung der Methode, das gefällte  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  durch einen Gooch'schen Tiegel zu filtriren und dann denselben in einem eigens construirten Apparat bei  $240^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom zu trocknen, um das  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  in die schwarze Modification überzuführen, hat trotz zahlreicher eingehender Versuche zu keinen befriedigenden Resultaten geführt<sup>5)</sup>.

<sup>2)</sup> Fresenius, Z. f. analyt. Chemie VIII, 15; Analyse quantitative (Edition française 1900), S. 300–303.

<sup>3)</sup> Fresenius, quant. Analyse 1900, S. 298; Z. f. analyt. Chemie X, 348.

<sup>4)</sup> Vergl. hierzu Fresenius, quant. Analyse (frz. Ausg. 1900) § 125, 1 u. S. 1277; wo Fehler bis in die Einheiten der Procente auftreten.

<sup>5)</sup> Soweit uns bekannt, wurde diese Abänderung zuerst von Prof. Treadwell, Zürich, in Vorschlag gebracht.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. XCV, 204; ebenda CXVIII, 17.