

Die Entdeckung des Aluminiums.

Von Dr. KARL GOLDSCHMIDT-Essen, Seeheim a. d. Bergstraße.

(Eingeg. 5./10. 1925.)

In der Zeitschrift „Chimie et Industrie“ Nr. 1 vom Januar 1925 machen die Herren Camille Matignon und C. Faurholt den Versuch, den berühmten dänischen Gelehrten Oersted als den eigentlichen Entdecker des Aluminiums hinzustellen, während F. Wöhler seit fast 100 Jahren als der Entdecker des jetzt zu so großer Bedeutung gelangten Leichtmetalls in der Welt gegolten hat. Sie berufen sich dabei auf Oersteds Veröffentlichungen: „Oversight over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger“ 1824–25, S. 15–16 und auf Pogg. Ann. Bd. V, 1825, S. 132 und Journ. Bd. 45, 1825, S. 368 und endlich auf drei Manuskripte, die Maitre Kirstine Meyer neuerdings in den Manuskripten von Oersted entdeckt haben soll, ohne daß sie angeben, wo dieser Meister diese Beschreibung veröffentlicht hat.

Diese Darstellungen der Herren Matignon und Faurholt geben das wirkliche Bild der ersten Aluminiumherstellung nicht vollständig wieder und sind daher geeignet, den Tatbestand zu verwirren. In seiner berühmten Arbeit: „Über das Aluminium“, veröffentlicht in den „Annalen der Physik und Chemie“, herausgegeben von Poggendorf 1827, S. 146, gibt F. Wöhler von den Vorarbeiten wörtlich folgende Darstellung:

„Von den Radikalen der in unserem Erdkörper am häufigsten vorkommenden Erden hat man bis jetzt nur das der Kieselerde durch Berzelius' Untersuchungen kennengelernt. Das Radikal der Tonerde scheint H. Davy abgeschieden zu haben, sowohl durch Einwirkung der elektrischen Säule auf ein schmelzendes Gemisch von Tonerde und Kali, als auch durch Einwirkung von Kaliumdämpfen auf weißglühende Tonerde. Aber in beiden Fällen gelang es ihm nicht, das reduzierte Metall von der übrigen Masse zu trennen; er konnte also dessen Eigenschaften nicht untersuchen.“

Vor einigen Jahren entdeckte H. Oersted eine flüchtige Verbindung von Chlor mit dem Radikal der Tonerde durch Anwendung einer sehr ingeniosen Methode, die darin besteht, daß man über glühende, mit Kohlenpulver gemengte Tonerde Chlorgas streichen läßt. Aus dieser Verbindung erhält man, nach ihm, durch Einwirkung von Kaliumamalgam, ein Amalgam von Aluminium, das sich in der Luft sehr schnell oxydierte und bei der Destillation in Quecksilber und zurückbleibendes Aluminium zerlegt werden konnte. Von dem so erhaltenen Aluminium sagt er nur, es sei ein an Farbe und Glanz dem Zinn ähnlicher Metallklumpen gewesen. (Oversight over det K. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger og dets Medlemmers Arbejder, fra 31. 5. 1924 til 31. 5. 1825.)

Ich habe diesen Versuch von Oersted wiederholt, bekam aber dabei kein recht bestimmtes Resultat. Bei der Destillation des Kaliumamalgams, nachdem es mit Chloraluminium erhitzt worden war, blieb zwar zuletzt eine graue geschmolzene Metallmasse zurück, die sich aber bei Verstärkung der Hitze bis zum Glühen in grünen Dämpfen verflüchtigte und als reines Kalium überdestillierte. Ich habe mich daher nach einer anderen Methode umgesehen, ohne aber hiermit sagen zu wollen, daß es nach jener nicht glücke, das Aluminium zu reduzieren. — Da H. Oersted am Ende seiner Mitteilung bemerkt, daß er seine Versuche über das Aluminium noch nicht als beendet ansehen dürfe, so könnte es, obgleich seitdem schon mehrere Jahre verflossen sind, den Anschein haben, als dränge ich mich in eine von einem andern mit Glück begonnene aber noch nicht beendigte Untersuchung, weil sie neue und vielleicht glänzende Resultate verspreche. Ich muß daher bemerken, daß mich H. Oersted selbst zur weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes aufgemunter hat. — Bevor ich die Art angebe,

wie man das Aluminium ganz leicht reduzieren kann, will ich noch einiges über das Chloraluminium und seine Darstellung anführen, weil es das Material ist, das zur Gewinnung des Aluminiums dient.“

Aus dieser Einleitung geht deutlich hervor, daß Wöhler die Vorarbeiten von Oersted nicht nur bekannt waren, sondern daß Oersted selbst Wöhler aufgefordert hat, die Arbeiten weiter zu verfolgen, mit denen Oersted offensichtlich nicht zu Rande gekommen ist.

Selbst einem so geschickten Experimentator wie Wöhler gelang es nicht, nach den Angaben von Oersted ein Aluminiumamalgam oder gar reines Aluminium herzustellen, wie aus oben erwähnter Einleitung hervorgeht. Oersted hat von diesen Eigenschaften nur eine einzige festgestellt, nämlich das „an Farbe und Glanz dem Zinn ähnliche“ Aussehen, eine Angabe, die in ihrer Beschränkung keineswegs einwandfrei den Schluß gestattet, daß es sich hier wirklich um metallisches Aluminium gehandelt hat. Oersted glaubt 1825 in einem Brief an Hansteen, auf den Matignon und Faurholt in ihrem Aufsatz ausdrücklich hinweisen, den Weg gefunden zu haben, den besonderen Grundstoff der Tonerde für sich darzustellen. Daß der 1825 von Oersted angegebene Weg offenbar weder in seiner Hand noch in der Wöhlers zum Ziele führt, ersterer vielmehr letzteren veranlaßt, die Darstellung des Aluminiums seinerseits zu versuchen, beweist klar, daß selbst wenn das „an Farbe und Glanz dem Zinn ähnliche Körnchen“, das Oersted einmal erhalten hat, wirklich einigermaßen reines Aluminium gewesen sein sollte, Oersted selbst die Wiederholung des Versuches nicht gelang und es ihm nicht möglich war, von den Eigenschaften des neuen Metalls etwas anderes festzustellen als Farbe und Glanz, die viele Metalle und Metallegierungen mit Zinn teilen.

Erst ein gänzlich verändertes Verfahren brachte Wöhler ans Ziel, freilich aus dem gleichen von Oersted mit hoher Kunst hergestellten Ausgangsmaterial, dem Aluminiumchlorid, metallisches Aluminium mit Sicherheit erstmalig herzustellen. In der Veröffentlichung vom Jahre 1827 ist das Verfahren so genau beschrieben, daß seitdem jeder, der in der chemischen Kunst bewandert ist, Aluminium darnach gewinnen und es nach allen seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nachprüfen kann, die erstmalig Wöhler in seiner Arbeit ausführlich angegeben hat.

So hat Wöhler mit Recht ein Jahrhundert lang als der erste Aluminiumdarsteller gegolten.

Nach dieser „Wöhlerschen Methode“ hat man 60 Jahre lang Aluminium hergestellt, bis durch die Möglichkeit, elektrischen Strom in beliebig großen Mengen billig zu erzeugen, eine andere Reduktion des Aluminiums aus der Tonerde vorteilhaft sich gestaltete.

Der für die technische Verwendung dieses Metalls begeisterte Franzose St. Claire Deville schreibt 1862 in den Rapports des membres de la section française du jury international, Paris 1862; Tome I p. 104 bis 114:

„Es ist daher dem Aluminium genau ein Platz in der Technik angewiesen, der eine Folge seines Kluges ist, seiner Hämmerbarkeit, seiner Geschmeidigkeit und seines geringen spezifischen Gewichtes. Ich wäre vollkommen befriedigt, wenn es von der Industrie als solch ein intermediäres Metall akzeptiert“

tiert würde. Geschähe es jedoch eines Tages, daß man Mittel und Wege ausfindig machte, es mit geringen Kosten aus seinem Erz, der Tonerde, dem quantitativ verbreitetsten Bestandteil der Erdrinde, abzuscheiden, so würde es das gemeinste aller Metalle werden. Dann würden meine Hoffnungen überflügelt sein, und ich würde mich glücklich preisen, das Hauptverdienst demjenigen zuzuschreiben, der das erste Aluminiumkügelchen darstellte, dem illustren Göttinger Chemiker Wöhler.“

Dr. H. Toussaint, Essen, hat auf meine Veranlassung die Oersted'schen Versuche, soweit sie uns aus den verhältnismäßig dürftigen Mitteilungen bekannt sind, wiederholt und dabei festgestellt, daß nur unter ganz besonderen Bedingungen es gelingt, aus Kaliumamalgam und Aluminiumchlorid ein Aluminiumamalgam zu erhalten, aus dem sich durch Abtreiben des Quecksilbers ein Aluminiumregulus herstellen läßt. Zunächst muß das Kaliumamalgam einen großen Überschuß an Quecksilber haben, ferner muß ein großer Überschuß von Aluminiumchlorid genommen werden, so daß das ganze Kalium verbraucht und das Aluminium vom Quecksilber aufgenommen wird.

Das so erhaltene Aluminiumamalgam wurde in sauerstofffreiem Wasserstoffstrom erhitzt; es entweicht dann Quecksilber, und es bleibt ein Aluminiumamalgam zurück, das erst bei längerer Erhitzung auf dunkle Rotglut den Rest seines Quecksilbers abgibt und ein Aluminiumkügelchen zurückläßt. Aus Wöhler's Arbeit, der ausdrücklich erwähnt, daß ihm nach Arbeiten nach Oersted ein Kaliumamalgam zurückgeblieben sei, und aus Oersted's Angabe, daß er das Aluminiumamalgam erhitzt habe, ohne anzugeben, daß erst eine längere und höhere Erhitzung den Rest des Quecksilbers austreibt, aus Oersted's ganzem weiteren freundschaftlichen Verhältnis zu Wöhler geht klar hervor, daß selbst wenn, was sehr unwahrscheinlich ist, Oersted etwas anderes als ein unreines Aluminiumamalgam in Händen gehabt hat, er selbst die Bedingungen nicht hat feststellen können, unter denen dieses oder Aluminiummetall regelmäßig zu erhalten ist.

Wie schließlich die beiden Beteiligten selbst über die erste Darstellung des metallischen Aluminiums gedacht haben, geht aus einem Briefe Wöhler's an Oersted vom 9. März 1845 hervor, mit welchem ersterer letzterem seinen Aufsatz: „Zur Kenntnis des Aluminiums“, abgedruckt im Journal für praktische Chemie 34, S. 354 bis 357, zusendet und der lautet (s. Correspondence de H. C. Oersted avec divers savants, publié par M. T. Hardwig):

„Hochverehrter Herr und Freund!

Vielleicht haben Sie vergessen, daß Sie der Entdecker des Chloraluminiums sind und daß man dieser Entdeckung die Kenntnis des Aluminiums und mehrerer anderer Metalle verdankt. Um sie wieder daran zu erinnern, nehme ich mir die Freiheit, Ihnen die beifolgende kleine Notiz zu senden, die Sie zugleich als ein Zeichen meiner Hochachtung und Verehrung freundlichst entgegennehmen mögen. Ihr Wöhler.“ [A. 181.]

Die Entwicklung der Roheisenerzeugung innerhalb der letzten Jahrzehnte in technischer und chemisch-metallurgischer Hinsicht.

Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Breslau

von Dr.-Ing. KONRAD HOFMANN, Breslau.

(Eing. 27./8. 1925.)

I. Der Blashochofen.

Will man einen Überblick gewinnen über die Entwicklung der technischen und chemisch-metallurgischen

Seite des Hochofenwesens in der letzten Zeit, so muß man zunächst die theoretischen Erkenntnisse beachten, die diese Entwicklung teils hervorgerufen haben, teils die Erklärung für sie geben, sofern die Fortschritte rein empirisch, d. h. auf Grund von Betriebserfahrungen, gemacht worden sind.

Nachdem Deville¹⁾ am Wasserdampfgleichgewicht über Fe und FeO seine klassischen Untersuchungen über die Unabhängigkeit des Gleichgewichtszustandes von der aktiven Masse des Bodenkörpers im heterogenen System abgeschlossen hatte, wurde erst 30 Jahre später die für den Hüttenmann wichtige Erforschung der Hochofengleichgewichte in Angriff genommen, die dann in den letzten beiden Jahrzehnten rasche Fortschritte gemacht hat.

Über die Entwicklung der Erforschung der Hochofengleichgewichte einerseits und der Wasserdampfgleichgewichte über Eisen und seinen Oxyden andererseits und über ihren heutigen Stand hat der Verfasser an anderer Stelle berichtet²⁾. Gerade das Nebeneinandergehen der Untersuchungen über die Hochofen- und Wasserdampfgleichgewichte hat eine gegenseitige Prüfung der gewonnenen Ergebnisse erlaubt, so daß wohl heute folgende nach dem Schema der v a n 't H o f f'schen

Reaktionsisochore: $\log K = -\frac{Q}{4,571 T} + C$ ausgedrückten Gleichungen für diese Gleichgewichte als die genauesten gelten dürften³⁾:

für das System Fe-O-H:

$\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{FeO}}$	$\log K_{2PW} = \log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = -\frac{3237}{T} + 3,509$
$\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}}$	$\log K_{3PW} = \text{„ „} = -\frac{834}{T} + 0,636$
$\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}}$	$\log K_{4PW} = \text{„ „} = -\frac{1482}{T} + 1,411$

für das System Fe-O-C:

$\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{FeO}}$	$\log K_{2PK} = \log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = -\frac{1645}{T} + 1,935$
$\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}}$	$\log K_{3PK} = \text{„ „} = +\frac{949}{T} - 1,140$
$\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}}$	$\log K_{4PK} = \text{„ „} = +\frac{261}{T} - 0,325$

Auf der anderen Seite haben all diese Gleichgewichtsuntersuchungen mit Gewißheit die alleinige Existenz der Oxydstufen FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ erwiesen und mit älteren Auffassungen aufgeräumt, nach denen Zwischenstufen, z. B. Fe₅O₇⁴⁾ und Fe₇O₈⁴⁾, existieren sollten. Allerdings ist vor kurzem wieder auf die Existenzmöglichkeit des Eisensuboxyds aufmerksam gemacht worden⁵⁾, ohne daß bisher eine einwandfreie Definition oder ein zweifelsfreier Nachweis desselben geglückt wäre.

Wie gesagt können die in vorstehenden Gleichungen ausgedrückten Gleichgewichte als hinreichend genau und gut begründet bezeichnet werden, ebenso das Gichtgasgleichgewicht (Boudouardsches Gleichgewicht), das der Reaktion $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ entspricht⁶⁾, und dem für Gene-

¹⁾ Compt. rend. 70, 1105 u. 1205 [1870]; 71, 30 [1871]; Lieb. Ann. 157, 71 [1872].

²⁾ Hofmann, Z. Elektroch. 31, 172 [1925].

³⁾ Wedding, St. u. E. 1896, 772. Ledebur, Handbuch, Eisenhüttenwesen 1906, I, 310.

⁴⁾ Ledebur, Handbuch, Eisenhüttenwesen 1906, I, 296.

⁵⁾ Schenck, St. u. E. 43, 156 [1923].

⁶⁾ Compt. rend. 128, 842 [1899]. M. Mayer, Habil.-Schrift (Karlsruhe 1908). Rhead. u. Wheeler, Journ. Chem. Soc. 97, 2178 [1910]. Jelinek, Z. anorg. Ch. 124, 203 [1922].