

einfacher Weise durch Aufnahme der Volumen/Temperatur-Kurven gemessen, die Richtigkeit der obigen Auffassung durch die Experimente bewiesen.

Schluß.

Die Nützlichkeit dieser Anschauungen über das Wesen der makromolekularen Stoffe durch ihre Charakterisierung als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur geht aus der Möglichkeit hervor, aus so einfachen Messungen, wie Volumenmessungen, neue weitgehende Schlüsse über die Eigenschaften der untersuchten Stoffe zu ziehen. Der Vergleich der Lage des Einfrier-

gebietes der makromolekularen Stoffe ermöglicht jetzt, die Ableitung von Regeln über die Beweglichkeit der Mikroelemente aufzustellen, indem der Einfluß der verschiedenen Komponenten systematisch untersucht wird. Obwohl wir erst am Anfang dieser Entwicklung stehen, ist doch zu hoffen, daß durch diese Anregung zu Volumenmessungen die Menge des zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterials einmal den zu seiner systematischen Durchsicht nötigen Umfang erreichen wird.

Herrn Prof. Dr. P. A. Thießen danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eing. 20. März 1940. [A. 33.]

Tonerdenatron, seine Herstellung und Verwendung

Von Dr. HELMUT SIEGERT, Laboratorium Giuliniwerke Ludwigshafen/Rh.

Tonerdenatron, wie der technische Ausdruck für Natriumaluminat lautet, tritt als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Tonerde auf, und zwar bei allen bekannten alkalischen Aufschlußverfahren.

Die Tonerde wird aus Bauxit oder einem ähnlichen Rohstoff gewonnen. Nach der sog. pyrogenen Arbeitsweise wird das Mineral mit Soda bei Temperaturen um 1000° aufgeschlossen und die Tonerde in wasserlösliches Aluminat übergeführt. Das Sintergut wird dann ausgelaugt und die Lösung von den Verunreinigungen, dem sog. roten Rückstand abgetrennt. Aus der klaren Lösung kann, gegebenenfalls nach Entchromung und Entkieselung, das Tonerdenatron durch Eindampfen in festem Zustand ausgeschieden werden. Nach dem naß-chemischen Tonerdeverfahren von Bayer wird das Rohmaterial mit Ätznatronlauge im Autoklaven bei $\sim 180^{\circ}$ wenige Stunden behandelt und die Lauge filtriert. Auch hier kann ebenfalls durch Verdampfen die fertige Aluminatinasse gewonnen werden. Das technische Produkt enthält, wenn es keiner besonderen Zwischenbehandlung unterzogen wurde, Verunreinigungen an Soda und geringen Mengen Kieselsäure. Bei der Herstellung von reinen Produkten geht man meist nicht von Bauxit, sondern von Tonerde oder Tonerdehydrat aus und setzt diese mit Alkalien um. So entsteht entweder durch Sintern von Tonerde mit Soda bei höheren Temperaturen oder Schmelzen von Hydrat mit Ätznatron ein Aluminat von guter Qualität und zufriedenstellender Reinheit.

Tonerdenatron ist ein weißes, schwer kristallisierendes Produkt, das in Wasser sehr leicht löslich ist und alkalisch reagiert. 100%iges Tonerdenatron enthält 62,2% Tonerde und 37,8% Natron, entsprechend seiner Formel: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Jedoch wird ein solches Aluminat in der Regel nicht dargestellt, da es sich zu leicht unter Abscheidung wasserunlöslicher Tonerde zersetzt und nicht längere Zeit gelagert werden kann. Will man größere Beständigkeit erzielen, muß man dem Fertigprodukt ein Molverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:1,2 - 1:1,3$ geben, da zur Aufrechterhaltung einer größeren Haltbarkeit ein kleiner Überschuß an Alkali vorhanden sein muß. Der Gehalt an freiem Natron schützt die Masse beim Lagern vor dem Zerfallen und gibt ihrer Lösung eine gewisse Beständigkeit bei höheren Konzentrationen. Eine hochgrädige Aluminatlauge von 35° Bé aufwärts ist bei einem Molverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:1,25$, wenn sie nicht gerührt oder sonstwie bewegt wird, tagelang haltbar. Mit steigender Verdünnung tritt aber eine unverhältnismäßig stark zunehmende Zersetzung ein, die bis zur vollständigen Ausscheidung des Tonerdehydrates führt. Natürlich könnte man durch weitere Zugabe von Natron diese Erscheinung unterbinden. Aber in dieser Eigenschaft des Tonerdenatrons, bei größerer Verdünnung weitestgehend zu hydrolysieren, liegt gerade sein technischer Wert. Es scheidet sich nämlich ein Tonerdegel ab, das äußerst aktiv ist und starke adsorbierende Kräfte entwickelt. Deshalb wird es zu den mannigfaltigsten Arbeiten in chemischen und anderen Betrieben herangezogen. Wenn aus Wasser und anderen Lösungsmitteln noch die kleinsten Verunreinigungen ausfällt werden sollen, erfüllt es diese Aufgabe in vielen Fällen. Da das Aluminat bei der Hydrolyse neben dem aktiven Gel gleichzeitig noch Ätznatron in Freiheit setzt, kann es zusammen mit seinen adsorbierenden Fähigkeiten noch die verschiedensten Nebenwirkungen verbinden. Es ist deshalb in einer großen Anzahl von Industriezweigen bekanntgeworden, und auf Grund seiner besonderen Merkmale wird ihm noch eine Reihe weiterer Gebiete erschlossen werden.

Im folgenden wird seine Anwendung in der Wasserreinigung, in der Reinigung von Schmierölen, zum Imprägnieren von Geweben, in der Zuckerindustrie und in der Papierindustrie beschrieben.

Tonerdenatron in Verbindung mit dem Kalk-Soda-Verfahren zur Wasserenthärtung.

Es ist bekannt, daß der Magnesiagehalt des Wassers schwieriger zu beseitigen ist, längere Absetzzeiten und mehr Fällungsmittel verlangt. Magnesiumhydroxyd bleibt leicht in kolloidem Zustand und gelöst mit dem Wasser durch die Enthärtungsanlage als Suspension hindurch. Bei Anwendung koagulierender Mittel kann man diese Mißstände beheben; eine Zeitlang wurde Aluminiumsulfat mit gewissen Erfolgen verwendet, später aber hat man ihm das Tonerdenatron vorgezogen, das ein alkalisches Salz ist, so daß die gesteigerten Mengen an Neutralisationsreagentien, die die Aluminiumsulfatbehandlung zur Freimachung der Tonerde erfordert, wegfallen. Weiterhin kann infolge seines Natrongehaltes das Aluminat an den Enthärtungsvorgängen teilnehmen, wodurch sich die Zugabe aller zur Enthärtung dienenden Mittel entsprechend vermindert. Tonerdenatron wirkt nicht angreifend auf Eisen, und es brauchen bei seiner Anwendung keine Vorsichtsmaßregeln getroffen zu werden. Eine bestehende Kalk-Soda-Anlage bedarf keiner Abänderungen oder besonderer Vorrichtungen, wenn sie auf die Beschickung mit Tonerdenatron umgestellt werden soll.

Die Anwendung des Aluminates geschieht am besten in Form einer Lösung, die man unter Röhren dem Prozeß zuführt. Die Aluminatlauge kann auch in einem Bottich zusammen mit der Soda als Mischlösung angesetzt werden. Nur ist es nicht zu empfehlen, das Tonerdenatron mit der Kalkmilch zusammenzubringen, bevor die Enthärtungsmittel zur Anwendung kommen, sondern erst in dem zur Enthärtung dienenden Behälter selbst. Es ist auch möglich, alle drei Reagenzien in gepulvertem Zustand als Mischung dem unbehandelten Wasser zuzusetzen.

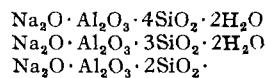
Durch den Gebrauch von Tonerdenatron in Verbindung mit dem Kalk-Soda-Prozeß wird eine ganze Reihe von Verbesserungen für dieses Enthärtungsverfahren geschaffen. Der Fällungsvorgang läuft schneller und vollständiger ab, die Filtrations- und Absetzgeschwindigkeiten steigen an. Auf Grund dieser Gesichtspunkte erhöht sich auch die Leistungsfähigkeit einer bestehenden Anlage bei Umstellung auf Aluminatgebrauch beträchtlich. Ferner ist die damit verbundene weitgehende Entfernung der Magnesiumsalze hervorzuheben, durch die alle mit der Gegenwart von Magnesiumverbindungen im Wasser verknüpften Schwierigkeiten in Wegfall kommen. Gleichzeitig wird auch die Kieselsäure abgeschieden, eine Erscheinung, auf die noch später eingegangen werden soll. Tonerdenatron verhindert eine Verzögerung der Magnesiafällung und damit die Ablagerungen in den Rohrleitungen, Injektoren, Wasserpumpen usw. Die Filter bleiben länger betriebsfähig und brauchen nicht so häufig rückgespült zu werden. Außerdem werden durch die Tonerdeflocken alle Trüben, färbende Schmutzstoffe und Kolloide weitgehend adsorbiert und somit beseitigt. Durch die vollständigere Enthärtung, die man durch das Kalk-Soda-Aluminat-Verfahren erreicht, wird auch der Verbrauch an Natriumphosphat in Hochdruckkesselbetrieben herabgesetzt. Natriumaluminat kann ruhig in den Kessel selbst gelangen, denn es bringt keine Nachteile mit sich, sondern muß sogar dort erwünscht sein, da in seiner Gegenwart die Kieselsäure abgeschieden wird, Schautibildungen verringert werden und es nicht zur Bildung von hartem Kesselstein kommt.

Durch alle diese Vorteile wird das Kalk-Soda-Verfahren durch die Verbindung mit den Vorteilen des Tonerdenatrons bedeutend verbessert, ohne daß die Kosten der neuen Arbeitsweise dadurch merklich gesteigert werden. Dieser Weg zur Enthärtung von Wasser wird in zahlreichen Industriezweigen beschritten, von denen Wäschereien und andere Seife verarbeitende Betriebe, dsl. Färbereien, Textilfabriken, Papiermühlen und weitere chemische Fabriken zu nennen sind. Ferner benutzt die Industrie dieses Verfahren zur Aufbereitung von Wasser für Kühlzwecke und besonders zum Enthärten von Kesselspeisewasser.

Speisewasserentkieselung.

Die Silicatkesselsteine besitzen von allen mineralischen Kesselbelägen die geringste Wärmeleitfähigkeit und rufen deshalb besonders leicht Wärmestauungen hervor. Kesselbeläge mit 20% Kieselsäure können schon bei einer Stärke von 0,5 mm Ausbeulungen und Aufreißen von Siederohren verursachen. Bei Kraftwerken, die mit höherem Druck als 60 atü arbeiten, bilden sich auf den Turbinenschaufeln Beläge, die in der Hauptsache aus Kieselsäure bestehen und nicht leicht zu entfernen sind. Zur Verhütung dieser Schwierigkeiten lassen sich mehrere Vorschläge mit Erfolg ausführen (1). Obwohl eine Reinigung außerhalb des Kessels vorzuziehen ist, muß man sie auch manchmal in diesem vornehmen (2).

Tonerdenatron hat sich als Fällungsmittel bei Innenbehandlung gut bewährt, weil es die Verunreinigungen koaguliert und einen Schlamm verursacht, der nicht festbrennt und leicht zu entfernen ist. Die Kieselsäure geht hierbei mit dem Aluminat eine flockige Verbindung ein, deren Zusammensetzung von der Temperatur abhängt. Es sind Silicatablagerungen der verschiedensten Form bekannt:



und andere.

Bei der Behandlung des Kesselwassers vor Eintritt in den Kessel kann Tonerdenatron zusätzlich zum Kalk-Soda-Verfahren angewendet werden. Die Wirkungsweise erklärt sich so, daß infolge Hydrolyse Tonerde ausflockt und die Kieselsäure mitreißt, die an und für sich ein ähnliches Verhalten in der Verdünnung zeigt und ebenfalls, wenn auch nicht so leicht wie Tonerde zur Flockung neigt.

Bei starker alkalischem Wasser ist die Ausflockung der Kieselsäure mit Tonerdenatron nicht ganz vollständig, da die Flockung der Tonerde im alkalischen Bereich nicht so spontan erfolgt und deshalb nicht dieselbe adsorbierende Kraft auf die Kieselsäure ausübt. In diesem Falle hilft man sich so, daß man die Fällung erst mit Aluminiumsulfat beginnt und im Anschluß daran mit Tonerdenatron zu Ende führt. Bei saurem Wasser richtet sich die Zuteilung von Tonerdenatron nach dem Säuregrad und muß entsprechend bemessen sein. Es ist deshalb zu empfehlen, die Entkieselung vor der Kalk-Soda-Enthärtung vorzunehmen. Die Zugabe erfolgt dann in das Rohwasser. Der umgekehrte Weg, die Kieselsäure erst nach dem Entarten im alkalischen Wasser zu beseitigen, verschlechtert jedoch den Wirkungsgrad dieser Arbeitsweise nicht wesentlich auch ohne Verwendung von Aluminiumsulfat. Die Entkieselung kann in einem besonderen Behälter getrennt von der Reinigungsanlage u. U. nach einer Zwischenfiltration durchgeführt werden. Eine größere Zahl von Stoffen ist auf ihre Eignung für die Kieselsäureabscheidung untersucht worden (3), wie CaO, MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , A-Kohle, FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Calciumaluminat und andere Verbindungen; keines der angewendeten Mittel hatte aber eine Wirkung, die der von Tonerdenatron an die Seite gestellt werden kan.

Ein Vorschlag, der über 2 Jahre praktisch erprobt wurde, empfiehlt (4), das Speisewasser unter Zusatz von Kalk-Soda und so viel Tonerdenatron vorzureinigen, daß eine gute Flockung und eine möglichst vollständige Abscheidung von Kieselsäure eintritt und durch Zusatz von weiteren Aluminatmengen zum bereits vorgereinigten Kesselwasser ein Verhältnis von $1\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{SiO}_2$ herzustellen, das der Formel der sich im Kessel bildenden Verbindung entspricht.

Die Magnesiumsalze gehen mit der Kieselerde in Gegenwart von Natriumaluminat zeolithartige Verbindungen ein, die ebenfalls zur Entfernung der Kieselsäure aus dem Speisewasser beitragen. Diese Erscheinung wird oft durch Zusatz von Magnesiumsalzen in Verbindung mit Tonerdenatron künstlich verstärkt und führt zu guten Erfolgen.

Je nach der Magnesiumhärte muß die Menge an Magnesiumsalzen und Aluminat so bemessen sein, daß auf 1 Mol Aluminium 1 Mol Magnesium im Wasser vorhanden ist. Die Entkieselung kann in der Kälte durchgeführt werden. Der Erfolg dieser Methode hängt von der Entfernung der Calciumsalze ab, die möglichst vollständig sein muß, wozu normalerweise die Anwendung von Natriumphosphat erforderlich ist.

Sowohl das einfache Verfahren, die Kieselsäure durch die Flockwirkung des Tonerdenatrons niederzuschlagen, als auch die Behandlung mit Magnesiumsalzen in Verbindung mit Aluminat führt zu guten Erfolgen. Da die Abscheidung der organischen Verunreinigungen gleichzeitig mit der Entkieselung erfolgt, kommt man ohne eine Vorklärung aus.

Abwasserreinigung.

Wenn man auch meistens eine unmittelbare landwirtschaftliche Verwertung des häuslichen Abwassers ins Auge faßt, wird es doch in manchen Fällen erforderlich, die Trüb- und Schwebstoffe zu entfernen und nur den abgesonderten Schlamm der Landwirtschaft zuzuführen. Infolge besonderer örtlicher Umstände wird es hier und da notwendig, die Schlammabscheidung durch chemische Mittel zu unterstützen. Wird die Reinigung mit Aluminiumsulfat durchgeführt, muß man die Acidität wieder mit Kalk zurückdrängen, da sonst alle Nachteile einer Säuerung im Abwasser zu erwarten sind. Empfehlenswert in jeder Hinsicht dagegen ist der Gebrauch von Tonerdenatron oder auch die Zugabe der beiden genannten Aluminiumsalze (5). Das alkalische Fällungsmittel ruft eine schwache Basizität im Abwasser hervor, die der Schlammzersetzung zuträglich ist. Die Aluminiumverbindungen gehen mit Schwefelwasserstoff, der aus dem Faulgas stammt, keine gefärbten Verbindungen ein, im Gegensatz zu den manchmal angewendeten Eisensalzen, die das Abwasser dunkel färben infolge Bildung von schwarzen Sulfiden, durch deren Oxydation dem Abwasser langsam der Sauerstoff entzogen wird. Die Behandlung mit Tonerdenatron kommt in den Kosten niedriger als die mit schwefelsaurer Tonerde, da auf die Einheit Tonerde gerechnet der Preis des Aluminats nicht höher ist als der des sauren Salzes, dagegen ein zusätzliches Fällungsmittel, wie Kalk, im Falle des Sulfates erübrig wird. Tonerdenatron ist handlich im Gebrauch, löst sich, ähnlich Soda, leicht in Wasser auf. Seinen Lösungen kommen keine korrodierenden Merkmale zu, so daß die Aufbewahrung unabhängig vom Gefäßmaterial vorgenommen werden kann.

Reinigung von Schwimmbeckenwasser.

Unter den Fällungsmitteln zur Beseitigung aller verunreinigenden Stoffe spielen Aluminium- und Eisensalze die größte Rolle (6). Seit den letzten Jahren zählt auch das Tonerdenatron in diese Reihe und verdient besonders hervorgehoben zu werden. Die Benutzung von Tonerdenatron sowie gleichzeitige Anwendung mit schwefelsaurer Tonerde ist der Verwendung von schwefelsaurer Tonerde allein vorzuziehen, da bei deren Gebrauch die Acidität des Wassers zu Korrosionen führen kann. Andererseits kann auch in manchen Fällen der Säuregrad von den Badenden unangenehm empfunden werden.

Bei Anwendung von Tonerdenatron war in einem Wasser durchschnittlicher Härte bei einem Zusatz von nur 2 mg/l der Eisen- und Mangangehalt praktisch verschwunden. Überschüssige freie Säure war ebenfalls nicht mehr nachzuweisen. Das filtrierte Wasser war völlig klar, entsprechend seinem Permanganatverbrauch von 3 mg/l. Die Filterdauer wurde nicht verlängert, jedoch stieg der Filterwiderstand gegen Ende der Filtration etwas schneller an, als bei einem nicht behandelten Wasser. Auch die Rückspülung verlief zufriedenstellend.

Ein fast 6000 m³ fassendes Freischwimmbad wurde mit Wasser gefüllt, dessen Eisen- und Mangangehalt unter 1 mg/l lag (7). Die organischen Bestandteile entsprachen 18 mg/l Kaliumpermanganat. Diese Verunreinigungen gaben dem Wasser auf eine größere Durchsichtsstrecke eine gelbliche Färbung. Nach Anwendung von Tonerdenatron von 2–3 mg/l zeigte dieses Wasser nach der Filtration ein völlig klares Aussehen auf eine Tiefe bis zu 2 m. Bei größeren Schichten ging die Farbe in schwach Grün über. Der Tonerdenatrongehalt wurde noch weiter erhöht, und nach Rückführung des Wassers über ein Filter konnte die Farbe noch verbessert werden. Die Filtration erfolgte über Magnomasse. Trotz vorgenommener Chlorung des Beckeninhaltes trat kein Chlorgeruch auf, da das Wasser schwach alkalisch reagierte. Der Keimgehalt betrug 0–20 Keime/cm², obwohl starker Babebetrieb herrschte. In einem anderen Becken, das mit dem gleichen Wasser gefüllt war, wurde die Behandlung vergleichsweise mit Aluminiumsulfat durchgeführt. Die erzielte Klarheit des Wassers war zwar ebenso befriedigend, dagegen konnte ein merkbarer Chlorgeruch nicht verhindert werden.

Bei sorgfältiger Behandlung von Beckenwasser mit Natriumaluminat, Mischen und Filtern über Feinkies oder Magnornasse erhält man ein Reinwasser, das praktisch frei von organischen Stoffen ist und kein Eisen und Mangan enthält. Wenn man das Wasser mit größeren Tonerdenatromengen wie angegeben behandelt oder öfter mit Tonerdenatron reinigt, steigt der Alkaligehalt. Infolge davon findet eine teilweise Ausscheidung der Kalkverbindungen statt. Die Gesamthärte des Wassers, das im Zeitraum von 8 Tagen nur einmal mit Tonerdenatron versetzt wurde, ging um 1–2° dH zurück. Die Rückspülwässer enthielten Kalk neben Spuren Magnesium und größeren Mengen Kieselsäure.

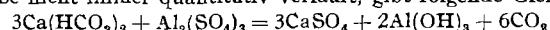
Die Nachteile der Chlorung: der Chlorgeruch des Wassers, die Reizwirkung besonders auf die Augen, der Angriff aller Werkstoffe, besonders der metallischen Teile, wie Rohrleitungen usw., alle diese Erscheinungen werden bei Verwendung von Tonerdenatron behoben, da die steigende Säuerung des Wassers durch Bindung des verbrauchten Chlors neutralisiert wird.

Bei Schwimmbadanlagen unter freiem Himmel tritt bei Gebrauch von Tonerdenatron das Wachstum von Grünalgen stark zurück, offenbar da durch die schwache Alkalisierung des Badewassers diesen Pflanzen die freie gelöste Kohlensäure entzogen wird, die sie notwendig zur Entwicklung brauchen. Tonerdenatron leistet somit für die Reinerhaltung von Schwimmbeckenfüllungen gute Dienste und kann hierfür durchaus empfohlen werden.

Wasserreinigung von Trüb- und Farbstoffen nach dem Doppelfällungsverfahren.

Neben der Beseitigung von Trüb- und Farbstoffen aus Rohwasser mit mechanischen Filteranlagen muß zusätzlich eine Behandlung mit chemischen Mitteln durchgeführt werden. Dies gilt besonders, wenn das Rohwasser gefärbt ist, z. B. wenn es aus Moor- oder Torfböden stammt. Hierfür hat sich das sog. Doppelfällungsverfahren als besonders brauchbar erwiesen. Es beruht auf der Einwirkung von Aluminiumsulfat auf Natriumaluminatlösung zur Erzeugung von besonders aktiven Niederschlägen.

Die alte Arbeitsweise beschränkte sich darauf, dem Rohwasser Aluminiumsulfat in solchen Mengen zuzusetzen, daß entsprechend der Carbonathärte die Flockenbildung sich noch vollzog. Diesem Vorgehen haften jedoch Nachteile an, die beim Betrachten der auftretenden chemischen Reaktionen zutage treten. Aluminiumsulfat reagiert nur langsam mit Calciumbicarbonat, über Zwischenstufen von basischen Sulfaten. Die abgeschlossene Umsetzung, die im Betriebe nicht immer quantitativ verläuft, gibt folgende Gleichung:

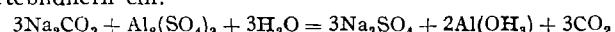


Diese Reaktion muß infolge des trügen Ablaufes über die erwähnten basischen Verbindungen in Wasserwerken genauestens überwacht werden, damit die vorübergehend gebildeten basischen Salze nicht in Lösung bleiben, dann nach einer Weile ausfallen und zu Tonerdeablagerungen führen. Diese verzögerte Abscheidung könnte zu den verschiedensten Störungen Anlaß geben, z. B. in Färbereien, wo es zu Fleckenbildungen kommen kann. Auch können nachträglich Ablagerungen von Tonerde im Filterbett auftreten. In diesem Falle würde ein Mehrverbrauch an Rückspülwasser die Folge sein. Die 6 Mol Kohlensäure, die nach obiger Gleichung auf ein Mol Aluminiumsulfat entstehen, geben dem Wasser eine stärker korrodierende Kraft. Die Zugabe von Ätzkalk muß diesen Nachteil wieder ausgleichen. Überdies wird der pH-Wert durch die Kohlensäurebildung vermindert; dies ist nachteilig, da der pH-Bereich für die Reaktion von Aluminiumsulfat und Calciumbicarbonat sehr beschränkt ist, und außerhalb desselben regelmäßig verzögerte Tonerdeabscheidungen zu beobachten sind. Schließlich zeigt die chemische Gleichung, daß eine Umwandlung der Carbonathärte in Nichtcarbonathärte in direktem Verhältnis zur verwendeten Aluminiumsulfatmenge vor sich geht, eine Erscheinung, die bei Anwendung größerer Mengen Fällmittel beachtenswert ist und für die Aufbereitung von Kesselspeisewasser unerwünscht sein muß. Diese Nachteile fallen weg, wenn die zwei Fällmittel Tonerdenatron und Aluminiumsulfat benutzt werden.

Die natürliche Alkalität von Rohwasser erhöht man zweckmäßig vor der Zugabe von Aluminiumsulfat mit Natriumaluminat. Tonerdenatron liefert nun nicht allein Tonerde, sondern auch das zur Flockenbildung nötige Alkali und gibt dadurch eine praktische Lösung aller Schwierigkeiten. Bei rascher Vermischung der beiden Aluminiumsalzlösungen tritt sofort vollständige Fällung ein, und man braucht keine spätere Abscheidung zu befürchten. Die Hydratflocken, die aus der Sulfatlösung stammen, haben eine positive, die aus der Tonerdenatronlösung herriührenden Teilchen dagegen eine negative Ladung. Es wird deshalb in der Lösung eine Neutralisation, sowohl zwischen den verschiedenen Verunreinigungen im Rohwasser als auch zwischen den Aluminiumhydroxydkörperchen untereinander, stattfinden. Tonerdenatron enthält ein Mehrfaches an Tonerde wie Aluminiumsulfat, dazu einen hohen Gehalt an Natron. Mit diesem Alkali reagiert das freie Kohlendioxyd, das in allen natürlichen Wässern enthalten ist und bildet Natriumcarbonat, wobei gleichzeitig Hydroxyd in Freiheit gesetzt wird.



Bei der anschließenden Zugabe von Aluminiumsulfat tritt eine rasche Reaktion mit Natriumcarbonat und den Carbonathärtebildnern ein.



Die Kohlensäure, die nun frei wird, stammt noch aus dem Rohwasser und lag vorübergehend als Natriumcarbonat vor. Zu betonen ist noch, daß diese Reaktion keine Umwandlung von Carbonathärte in Nichtcarbonathärte bewirkt und lediglich die Bildung von unschädlichem Natriumsulfat verursacht.

Außer der Reaktionsbeschleunigung und der Beseitigung der Gefahr einer verzögerten Tonerdeabscheidung mit all ihren Störungen bietet die Verwendung von Tonerdenatron noch weitere Vorteile in der Wasserreinigungspraxis. Der pH-Bereich für die beste Fällung wird erweitert, zudem tritt kein Sinken des pH-Wertes auf, da die Kohlensäurekonzentration im Wasser gänzlich unverändert bleibt und man nicht mehr so große Mengen Aluminiumsulfat verwenden muß, die den pH-Wert unter einen Betrag drücken, der nicht zur vollständigen Fällung ausreicht. Dieses Verfahren ist zudem noch billiger als die Verwendung von Aluminiumsulfat allein, da die gleichzeitige Anwendung der beiden Fällmittel eine bessere Wirkung bedingt. Es werden deshalb auch weniger Chemikalien gebraucht. Die großen Flocken aus der doppelten Fällung setzen besonders gut ab, so daß die Filter geringer belastet werden und die Filtergeschwindigkeit sich erhöht. Ferner haben sie ein besonders gutes Absorptionsvermögen, wodurch eine bessere und vollständigere Entfernung der färbenden Bestandteile sowie aller kolloiden Verunreinigungen ermöglicht wird, als nach irgendeinem der bestehenden Verfahren (8).

Entölung von Kesselspeisewasser.

Bei Dampfkesseln, die bis zu 100 atü Betriebsdruck beansprucht werden, kann nach den allgemeinen Erfahrungen ein Ölgehalt unter 4 mg/l im Kesselwasser belanglos sein, wenn für einigermaßen geregelten Wasserumlauf gesorgt wird. Durch größere Ölmengen wird eine starke Schaumbildung verursacht, so daß durch den entweichenden Dampf erhebliche Wassermengen mitgerissen werden. Außerdem kann sich Fett und Öl oder Ölschaum an bestimmten Stellen im Rohr absetzen und dann vor allem an thermisch stark beanspruchten Punkten festbrennen. Es treten dort Wärmestauungen, Ausbauchungen und Ausbeulungen ein. Solche Überhitzungerscheinungen sind bei hartem Kesselsteinansatz sowieso zu beobachten und werden durch Vorhandensein von Öl und Fett noch verstärkt, denn die Wärmeleitfähigkeit von Fett und Öl ist bedeutend geringer als von Stahl.

Bei starker Verölung muß eine Vorentölung stattfinden, die mechanisch in besonders konstruierten Absetzapparaten und Abscheidevorrichtungen durchgeführt wird. Die auf dem Kondenswasser schwimmende Öl- und Schaumschicht kann mit wenig Wasser in befriedigendem Ausmaß abgezogen werden. Wärme und Belüftung begünstigen die Abscheidung. Durch diese einfache Vorentölung wird im Bedarfsfalle die nachfolgende chemische Restentölung bedeutend verbilligt. Neben der chemischen Entölung bedient man sich der Elektrolyse oder man nimmt die Ölentfernung mit Aktivkohle vor. Bei Anwendung des elektrischen Stromes läßt man das von Öl zu befreende Wasser an eisernen Elektroden vorbeiströmen. Der sich bildende Eisenschlamm haftet mit den Öltröpfchen fest zusammen und kann mittels Kiesfilter, Metallsieben usw. abgetrennt werden. Bei der Entölung mit Aktivkohle muß eine Vorentölung stattfinden, da die ölhaltige Kohle meist nur ungenügend regeneriert werden kann. Aus diesem Grunde wird man darauf bedacht sein müssen, die Vorentölung möglichst quantitativ zu gestalten, um den Verbrauch an diesem teuren Produkt nicht unnötig zu steigern.

Bei der Entölung auf chemischem Wege werden mittels der bekannten Reaktionen aus Aluminiumsalzen und Eisen-salzen die entsprechenden Hydroxyde dargestellt. Diese Gele sind sehr aktiv und adsorbieren die Öl- und Fetteilchen weitest gehend aus dem Speisewasser. Bevorzugt werden die Sulfate des Aluminiums und Eisens allein oder gemischt. Der Salzgehalt des Kondensats erhöht sich, da diese Verbindungen mit Kalk, Soda oder Natron neutralisiert werden müssen. Hier hat sich der Gebrauch von Tonerdenatron in Verbindung mit den Sulfaten des Aluminiums und Eisens ganz besonders bewährt (9). Voraussetzung ist, daß völlig äquivalente Mengen Metallsalze und Tonerdenatron zur Anwendung kommen. Da in diesem Falle das zur Neutralisation gelangende Alkali ebenfalls an ein Flockungsmittel gebunden ist, wird der Salzgehalt des Wassers bei gleichbleibender Menge an aktiven Hydraten bedeutend erniedrigt im Gegensatz zur Verwendung von Sulfat und Natronlauge. Die Entölung kann auch mit Natriumaluminat allein durchgeführt werden, wenn man das Aluminiumgel durch Carbonisieren z. B. mit Rauchgasen zur Ausflockung bringt. Die Entölung zeigt die beste Wirkung bei einem pH-Wert von 7,5. Es ist als besonders vorteilhaft anzusehen, daß bei diesem Verfahren der Salzgehalt nicht unnötig vergrößert wird. Das so behandelte Wasser darf ruhig noch etwas Alkali enthalten, da ja sein Vorhandensein bei der

weiteren Aufarbeitung sowieso erforderlich ist. Mit diesem Verfahren erreicht man einen Ölgehalt von unter 1 mg/l, ein Wert, der für die allermeisten Fälle ausreichend ist. Wenn man noch größere Mengen an Chemikalien anwendet oder eine doppelte Fällung vornimmt, kann die Ölmenge noch weiter vermindert werden.

Reinigung von Schmierölen.

Unter den Verfahren zur Aufarbeitung von verbrauchten Schmiermitteln spielt auch die Reinigung mit Tonerdenatron eine Rolle. Bevor die chemische Aufarbeitung einsetzt, geht erst eine mechanische voraus. Durch Dekantieren wird die Trennung vom Wasser erreicht. Durch Destillation werden leicht siedende Treibstoffe entfernt. Anschließend werden die grössten Verunreinigungen wie Ruß, Kohle, Metallflitter durch Filtration oder Zentrifugieren aus den Schmiermitteln genommen. Für die Reinigung mit Natriumaluminat gibt es mehrere Vorschriften (10). So erzielt man ein einwandfreies Öl, wenn man nach der Filtration das Öl erhitzt, mit Tonerdenatronlösung versetzt und nun noch etwas Aluminiumsulfat hinzugibt. Die ausgesetzten Substanzen werden nach einer der bekannten Maßnahmen abgetrennt. Sollte noch Treibstoff im Schmiermittel vorhanden sein, so kann man diesen durch Durchleiten von heißen Gasen entfernen. Ein anderer Vorschlag geht dahin, daß man das Öl auf 80° erwärmt, mit einer Lösung von Natriumaluminat durchmischt und dann vom Schlamm befreit. Anschließend findet eine Waschung mit Wasser statt. Die so aufgearbeiteten Öle haben einen Aschegehalt von 0,05 %. In Verbindung mit Tonerdenatron wird die Zugabe von verseifenden Mitteln als die Reinigung fördernd bezeichnet.

Imprägnieren von Geweben.

Zur Anwendung kommt in der Hauptsache essigsaurer und ameisensaurer Tonerde. Diese Salze bilden infolge Hydrolyse basische Verbindungen, die unlöslich sind und wasserabstoßend wirken. Die Ausfällung der Hydrate wird durch Wärme begünstigt. Tonerdesalze, die nicht so leicht und weitgehend hydrolysieren, kann man auf anderem Wege zur Ausflockung bringen. Gewebe, die mit Aluminiumsulfat getränkt sind, werden mit Natriumaluminat behandelt, um das Tonerdehydrat zu fällen. Hierbei muß vor allem darauf geachtet werden, daß das behandelte Gewebe gut ausgewaschen wird, da ein Zurückbleiben von Alkali oder Säure die Faser angreifen würde. Diese Methode ist sehr grob und kann nur selten angewandt werden. Bedeutend empfehlenswerter ist eine andere Vorschrift, die Tonerdenatron in Verbindung mit Aluminiumacetat oder Aluminiumformiat verwendet (11).

Das Gewebe durchläuft mehrere Bäder. Im ersten Bad wird es kräftig eingeweicht in einer Lösung von Seife und Natriumaluminat. Im zweiten Bad, das essigsaurer oder ameisensaurer Tonerde enthält, erfolgt dann die Fällung des Hydrates. Nach beiden Bädern wird getrocknet. Schließlich erfolgt in einem dritten Bad die Spülung mit Wasser. Neben Aluminiumseife wird Aluminiumhydroxyd abgeschieden. Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:

$$3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Al}_2 + 12\text{H}_2\text{O} = 8\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{CH}_3\text{COONa}$$

Wenn im Bad Nr. 2 essigsaurer Zink oder essigsaurer Blei anstatt Aluminiumsalze zur Verwendung gelangt, erhält man eine Mischfällung von Aluminiumhydroxyd neben Bleihydroxyd oder Zinkhydroxyd, ferner die entsprechenden Salze genannter Metalle. Eine weitere Vorschrift gibt an: Man wälzt in einem Seifenbad, passiert ein Aluminiumacetatbad von 4° Bé, trocknet und passiert ein 10%iges Tonerdenatronbad. Nach der Imprägnierung mit Tonerdesalzen kann zusätzlich noch eine Nachbehandlung mit Ölen, Fetten und dgl. erfolgen.

Derartig behandelte Gewebe, vorausgesetzt, daß ihre Webart hinreichend straff und fest ist, geben guten Schutz gegen Witterungseinflüsse und sind gegen Faulnis und Schimmelbildung hinreichend gesichert.

Zuckerindustrie.

Das ausgeflockte Tonerdekolloid besitzt Zuckersäften gegenüber beträchtliche Entfärbungskraft und kann deshalb als Hilfsmittel in der Zuckerindustrie dienen. Die Ausflockung von Nichtzuckerstoffen wird so vorgenommen, daß man den Säften Aluminiumhydrat oder dessen Bildungskomponenten zusetzt. Hierbei kommt es zu einer Adsorption von organischen und mineralischen Verunreinigungen, welche zusammen mit dem Hydrat abgetrennt werden können. Es ist günstiger, die Fällung des Tonerdekolloides nicht getrennt, sondern in den

Säften vorzunehmen (12). In Verbindung mit Aktivkohle wird das Entfärbungsvermögen und die Absorptionskraft für anorganische und organische Kolloide bedeutend verstärkt, so daß die Wirkung sowohl von Aktivkohle als auch Tonerde gallerte noch übertroffen wird (13). Man erzielt bei Zuckerslösungen, Dicksäften usw., was Reinheit anbelangt, gute Ergebnisse, wenn man die zu behandelnde Flüssigkeit mit kleinen Mengen von Tonerdenatron und aktiver Kohle versetzt, dann mit Kohlensäure saturiert. Nach 15 min kann die Filtration vorgenommen werden (14). Noch einen weiteren Anwendungszweck in der Zuckerindustrie hat Tonerdenatron aufzuweisen. Setzt man geringe Mengen davon den Dünnäpfen vor dem Eindicken zu, so werden Steinansätze in den Verdampfern stark vermindert und die Krustierungen haben nicht die Härte des normalen Ansatzes. Ferner haftet der bei obiger Behandlung auftretende Niederschlag nicht so fest an der heißen Wandung der Verdampferapparatur und ist deshalb leichter zu entfernen. Diese Arbeitsweise bringt bei Verwendung von hartem Wasser Vorteile.

Papierindustrie.

Tonerdenatron hat in den letzten Jahren steigende Bedeutung für die Papierindustrie erlangt (15, 16), vor allem in Fabriken, deren Abwasser ganz oder teilweise im Kreislauf geführt wird. Seine Bedeutung erstreckt sich auf folgende Gesichtspunkte:

- a) Der Verbrauch an Leimmaterial vermindert sich.
- b) Die Ausbeute an Füllstoffen wird verbessert.
- c) Das Papier zeigt größere Dauerhaftigkeit.

Wenn man bei Beschickung der Holländer mit saurem Wasser eine bestimmte Standardleimung erreichen will, muß man die zur Verwendung kommende Leimmenge entsprechend erhöhen. Außerdem wird bei einer Holländerfüllung mit saurem Wasser die Mahldauer verlängert. Tonerdenatron setzt nun den Säuregehalt des Papiers stark herab und gestattet eine bis zu 35 % bessere Füllstoffausbeute. Die Beeinflussung der Lebensdauer von Papier durch den Gehalt an sauren Bestandteilen ist bedeutend. Mit steigendem Säuregehalt gehen ein Verlust an Falzfähigkeit und eine Abnahme des Gehaltes an Alpha-Cellose Hand in Hand. Senkt man bei der Leimung den Alaunzusatz so weit, daß der pH-Wert unter einer gewissen Grenze bleibt, so fällt sogleich die Leimkraft und Leimfestigkeit des Papiers. Teilweise ergibt sich diese Erscheinung aus dem Fehlen der erforderlichen Menge an Aluminiumhydroxyd. Bei Zugabe von Natriumaluminat erhält man eine bessere Leimung als bei niederem pH-Wert unter Anwendung von nur Alaun allein. Auf diese Weise lassen sich bei der Leimung mit diesem erhöhten pH-Wert bis zu 60 % Harz einsparen, wenn man bei einem über 4,7 liegenden pH-Wert mit Alaun allein eine bestimmte Leimfestigkeit erzielen will.

Vergleicht man den pH-Wert des Siebabwassers und die entsprechende Alaumenge, so kommt man zu folgendem Ergebnis: Wird ein Papier mit 2% Harz geleimt und setzt man 2% Alaun zu, so erzielt man im Siebabwasser einen pH-Wert von 4,2–4,9 bei durchschnittlichen Bedingungen. Unter diesen Umständen kann die Leimung 60–100% betragen, z. B. bei pH 4,9 wird sich eine 60%ige Leimung, bei pH 4,2 eine 100%ige Leimung einstellen. Wächst nun bei Alaunzusatz zum Siebwasser der pH-Wert über 5, so kann die Leimung unter 50% zurückgehen, zumal bei Verwendung von Füllstoffen alkalischer Art.

In Fabrikanlagen, deren Wasserkreislauf zum Teil geschlossen arbeitet, entstehen saure Salze, die der Qualität des Papiers und der Leimung nicht zuträglich sind. In solchen Fällen ist der Gebrauch von Tonerdenatron für geleimtes Papier unumgänglich notwendig, da durch seine Beigabe jegliche Entleimung unterbunden wird. Weiterhin ist die Verbesserung der Füllstoffausnutzung bei Anwendung von Tonerdenatron bemerkenswert.

Läßt man dem zur Verdünnung bestimmten Wasser in gleichmäßigem Fluß Natriumaluminat zufließen, so wird erreicht, daß die Ausbeute an Füllstoffen infolge der Flockwirkung sich um 35% erhöht. Wenn z. B. in einem Betriebe die Ausnutzung an Füllstoff ~ 50% betrug, läßt sich die Ausbeute auf 85% steigern. Das Aluminatverfahren beansprucht niedrigere Kosten als das mit Tierleimlösung arbeitende Sween-System und weist noch bessere Erfolge auf.

Nicht belanglos ist, wo die Aluminatlösung zur Verwendung kommt. Erfolgt der Zusatz im Holländer oder in der Stoffbütte, so bleibt die Wirkung hinsichtlich der Füllstoffausnutzung ganz aus. Man muß darauf bedacht sein, in verdünnter Lösung eine zwanglose

Flockenbildung zu erhalten. Zuviel Tonerdenatron ist schädlich. Man muß den pH-Wert genauestens einhalten. Ein Zuviel von diesem Produkt ruft bei gefärbten Papieren leicht eine Änderung im Farbton hervor. Von Fall zu Fall muß man sich vor Verwendung des Materials an Hand von Vorversuchen darüber klar werden, wieviel Tonerdenatron zur Anwendung kommen kann und an welcher Stelle im Produktionsgang der Zusatz empfehlenswert ist.

Die Verwendungsmöglichkeiten von Tonerdenatron in der Papierfabrikation lassen sich weiter vervollständigen. Tonerdehydrat wird als Füll- und als Strich- und Patinierstoff zur Herstellung von weißen und glänzenden Papieren angewendet. Ferner kann man Tonerdegele mit gutem Erfolg zum Imprägnieren von Papier, Tapeten und Pappengeranziehen (17), Tonerdesole als Bindemittel bei der Leimung.

Für die dargelegten Gebiete eignet sich besonders ein kolloides Hydrat (18), hergestellt aus einer Lösung von Tonerdenatron unter Zusatz von Aluminiumsulfatlösung und Erdalkalihydroxyden. In der Reaktionslösung soll ein pH von 7,5—9 eingehalten werden. Die abgeschiedene Gallerie wird abgetrennt, frei von Salzen gewaschen und kann nun zur Verwendung gelangen.

Aktive Tonerde.

Unter aktiver Tonerde, auch Tonerdegel, Aluminogel genannt, faßt man die Aluminiumoxyde und Oxydhydrate zusammen, die ein außerordentliches Adsorptionsvermögen aufweisen. Auf Grund dieser Fähigkeit haben sie ein weites Verwendungsfeld gefunden. Zur Darstellung bedient man sich neben anderen Aluminiumsalzen meist des Tonerdenatrons. Die Fällung des Hydrates aus Aluminiumlösungen erfolgt mit Säure oder sauren Salzen. Die Aktivität des Fertigproduktes ist sehr stark abhängig von der Wahl der Arbeitsbedingungen bei der Herstellung. Im folgenden wird eine Reihe von Vorschlägen wiedergegeben, die größtenteils mit gutem Erfolg angewandt werden können (19).

So entsteht ein aktives Produkt, wenn man Lösungen von sauren Aluminiumsalzen mit Tonerdenatron in stöchiometrischen Mengen unter Erwärmung zur Reaktion bringt (20). Man soll so arbeiten, daß z. B. bis 90 % der erforderlichen Natriumaluminatmengen einer Aluminiumsulfatlösung zugesetzt werden, wobei sich ein Sol in leichtsaurer Lösung bildet. Der Übergang zur Gallerie wird mit Hilfe von koagulierenden Mitteln erreicht. Hierauf wird die abgeschiedene Masse nach ihrer Verfestigung zerkleinert und mit dem Rest der zur stöchiometrischen Fällung fehlenden Natriumaluminatmenge versetzt. Anschließend findet die Trocknung statt, die vorsichtig und schonend vorgenommen werden muß, wenn man ein reversibles Aluminogel herstellen will. Soll ein irreversibles Gel dargestellt werden, muß eine Calcination erfolgen, wobei die Temperatur 400° nicht überschreiten soll. Durch diese Hitzebehandlung tritt eine Aktivierung ein, die die Adsorptionskräfte noch weiter verbessert.

Eine andere Vorschrift nimmt die Fällung so vor, daß in der Kälte (unter 20°) so viel Schwefelsäure der Aluminiumlösung zufüllt, daß eine schwach alkalische Reaktion bestehen bleibt (21).

Zur Abscheidung der Gallerie aus Aluminiumlösung lassen sich auch saure Salze wie Ammonchlorid, Natriumbicarbonat und Natriumphydrosulfid verwenden (22).

Eine andere Arbeitsvorschrift läßt elektrischen Strom auf Tonerdegallerie einwirken, um Lauge und Säure aus dem Reaktionsgemisch wieder verwenden zu können. Eine 6%ige Aluminiumlösung wird mit Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit gegen Phenolphthalein Neutralität zeigt. Der Niederschlag wird mitsamt der Fällungslösung zwischen zwei Diaphragmen gegossen und mit einem Strom von 10—15 V bei 8—10 A/cm² Elektrodenfläche behandelt. Nach 3 h ist der Vorgang beendet (23).

Für Adsorptionszwecke soll ein Tonerdegele besonders gute Dienste tun, das aus einer 3—7%igen Aluminiumlösung durch Zusatz von Salzsäure zur Abscheidung gebracht werden muß. Die Säuremenge soll so bemessen sein, daß das Hydrogel sich erst nach einigen Stunden abscheidet, wobei zu berücksichtigen ist, daß ein Säuregehalt des Gemisches von 0,1—0,5 Mol/l eingehalten werden muß (24).

Für Drucktinten und zur Imprägnierung von Papier bedient man sich eines Produktes, dessen Herstellung folgendermaßen vorgenommen wird. Während der Fällung von Natriumaluminatlösung mit Aluminiumsulfatlösung wird eine Aufschämmung von Erdalkalihydroxyd hinzugesetzt. Der pH-Wert der Reaktionslösung soll zwischen 7,5 und 9 liegen. Nach mehrstündigem Rühren wird die Gallerie filtriert und gut gewaschen. Im einzelnen lautet die Vorschrift: 4,5 kg krist. Aluminiumsulfat in 180 l Wasser werden mit 7,3 kg Tonerdenatron in 180 l Wasser vermischt. Man läßt dann 110 g Ätzkalk mit Wasser aufgeschämmt zufüllen und röhrt die ganze Mischung 12 h. Die Gallerie wird wie üblich gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls calciniert (25). In einem anderen Patent wird zum Ausdruck gebracht, daß die Zugabe des Tonerdenatrons zur Aluminiumsulfatlösung erfolgen muß und nicht umgekehrt, da sonst die Eigenschaften des Aluminogels nicht den Anforderungen entsprechen

(26). Ein weiteres Gel läßt sich unter folgenden Bedingungen darstellen. Man leitet einen schwachen Kohlensäurestrom 2 Tage in eine verd. Aluminatlösung. Die Trennung des Hydrates erfolgt durch Dekantieren. Bis zu 12mal muß dann mit kohlensäurehaltigem Wasser nachgewaschen werden (27).

Etwas Schwierigkeiten bereitet in allen Fällen das Auswaschen der voluminösen und schleimigen Tonerdegallerie. Besser als das Abnutzen gelingt das Dekantieren. Unter langsamem Rühren muß diese zeitraubende Waschung vorgenommen werden, denn bei allzu schneller und zu starker Trocknung büßt die aktive Tonerde zum Teil ihre Adsorptionskräfte ein. Am besten verfährt man so, daß man die Nachbehandlung in zwei Stufen vornimmt. Die erste Trocknung soll bei 50° beginnen und sehr langsam bis zu 170° fortgesetzt werden (28). Dann schließt sich eine Calcination zwischen 200 und 400° an, wobei eine weitere Aktivierung der Masse stattfindet. Auch kann empfohlen werden, die Trocknung im Vakuum durchzuführen (29). In vielen Fällen wird noch eine Nachbehandlung mit organischen oder anorganischen Säuren und Basen vorgenommen (30, 31).

In der Adsorptionstechnik hat aktive Tonerde zahlreiche Verwendungsgebiete gefunden. Auf Grund ihrer Eigenschaften macht man vielfach Gebrauch zur Reinigung und Trocknung von Gasen und Dämpfen. Ferner erlaubt ihr ausgeprägtes Aufnahmevermögen, kolloide und echt gelöste Stoffe aus Lösungen und Flüssigkeiten zu entfernen.

Einige Verwendungszwecke seien kurz erwähnt. Bei der Reinigung von Trink- und Gebrauchswasser tut aktive Tonerde gute Dienste. Mit ihrer Hilfe lassen sich aus stark verschmutztem Wasser organische und anorganische Trüb- und Schleimstoffe weitestgehend entfernen. In Verbindung mit anderen Reinigungsmitteln kann es zur Schönung von Most und Wein dienen. Schädliche Geruchsstoffe in Fischtrümen und Ölen können nach Behandlung mit Aluminogel beseitigt werden. Tonerdegele besitzen die Eigenschaft, mit verseifbaren Fetten und Ölen beständige Emulsionen zu bilden (32). Es kann daher, ähnlich Seife, als Waschmittel zur Entfernung von Schmutz von Wäsche und Gebrauchsgegenständen benutzt werden. Nachteilig ist, daß die Gallerie klebrig haftet und nicht so leicht wie Seife nach dem Waschen wegzuwaschen ist (33).

Während des Weltkrieges wurden mehrere Wasch- und Putzmittel auf Grundlage der Tonerdegallerie ausgebildet (34). Auch technisch verwendbare Emulsionen, wie Wagenfett und Maschinenfett, lassen sich mit ihr bereiten.

Durch Lösen von 85 kg Tonerdenatron in 70 kg Wasser stellt man eine konz. Lösung her. Hierzu werden je nach dem verseifbaren Anteil der Mineralöle und Fette bestimmte Mengen der Aluminiumlösung kalt den in Mineralölen aufgelösten Ölen und Fetten zugemischt. Die Masse erstarrt unter Fällung von Hydrat und Seife. Es entsteht ein Wagenfett, das den bekannten aus Harz und Kalk hergestellten Produkten ähnlich ist.

Ein wasserunlösliches, dunkel gefärbtes Schwimmfett bildet sich, wenn man 10 kg Wollfettölein in 50 kg Mineralöl löst und unter Rühren einer konz. Tonerdenatronlösung zufließen läßt. In der Lederindustrie werden Tonerdesole zu Gerbstoffzwecken verwendet (35). Auch für die Herstellung von Farblacken sind Tonerdegele von Bedeutung (36).

Derartige Lacke werden dadurch erzeugt, daß man einen wasserunlöslichen Farbstoff auf anorganischen Trägern zum Niederschlag bringt, unter denen Tonerdegel am meisten verwendet wird. Erfolgt die Fällung aus saurer Aluminiumsalzlösung mit Ätzalkalien, so erhält man harte Träger. Dagegen sind die Ergebnisse besser, wenn die Gelbildung aus Aluminiumsulfat oder Alaunlösung mit Tonerdenatron oder Soda durchgeführt wird. Da ein Farblack mit zusehenden Gehalt an Tonerde in seiner Güte wächst, eignet sich besonders Tonerdenatron als Fällmittel.

Auch in der Therapie hat Tonerdegallerie Anwendung gefunden (37). In Verbindung mit Glycerin läßt sie sich als Salbengrundlage verwenden. Auf Wunden hat sie eine antiseptische Wirkung. Auch als Träger für desinfizierende Stoffe hat sich die Masse bewährt. Ferner sei auf seine Eignung als Träger für Schädlingsbekämpfungsmittel, für Radium- und Kontaktsubstanzen hingewiesen.

Die Zahl der Verwendungsgebiete für Tonerdenatron ließe sich noch weiter fortsetzen. Bei vielen hier nicht erwähnten Verfahren, die schwefelsaure Tonerde verbrauchen, kann Tonerdenatron allein oder in Verbindung mit Aluminiumsulfat dieselben Zwecke oft mit besseren Erfolg erfüllen. Überblickt man die vielseitigen Gebrauchsmöglichkeiten dieses Produktes, so muß man feststellen, daß sein Wert in fast allen Fällen auf der schnellen und weitgehenden Hydrolyse

in seinen verdünnten Lösungen und der damit verbundenen Erzeugung eines hochaktiven Tonerdegels beruht. Da neben der Abscheidung von Tonerdehydrat gleichzeitig noch freies Ätznatron entsteht, lassen sich mit den adsorbierenden Eigenschaften noch beachtenswerte Nebenwirkungen verbinden. Das Tonerdenatron ist eine weiße, schwerkristallisierende Masse von großer Löslichkeit in heißem und kaltem Wasser. Es kommt in Form von Bröckchen und auch gemahlen als feines Pulver zum Verkauf. Man unterscheidet a) zwischen einer nieder- und b) einer hochprozentigen Ware (38). Der hauptsächliche Unterschied liegt im verschiedenen Wassergehalt. Die Analysen beider Muster seien vergleichsweise wiedergegeben:

	a	b
% Al ₂ O ₃	35	50
% Na ₂ O	27	39
% Fe ₂ O ₃	0,003	0,006
wasserunlösliche Bestandteile unter 0,1		unter 0,1

Das Aluminat mit 35% Tonerde ist an der Luft lange Zeit haltbar. Es nimmt zwar Kohlensäure auf, aber bei dem geringen Gehalt der Luft an Kohlendioxyd fällt diese Beobachtung nicht ins Gewicht.

Das hochprozentige Aluminat dagegen ist etwas hygrokopisch. Da bei längerer Standzeit die Feuchtigkeitsaufnahme zu geringen Tonerdeabscheidungen führen kann, wird diese Ware meist in luftdicht verschlossenen Blechfässern geliefert. Der Preis für Tonerdenatron ist nicht hoch und richtet sich wie

bei der schwefelsauren Tonerde nach dem Gehalt an Tonerde. Bei beiden Produkten halten sich die Kosten auf derselben Höhe. Mit anderen Worten, die Einheit Tonerde kostet im Tonerdenatron genau soviel wie im Aluminiumsulfat. Die Verwendung von Tonerdenatron ist deshalb nicht teurer als die der schwefelsauren Tonerde. Man muß aber berücksichtigen, daß im Tonerdenatron außer der Tonerde gleichzeitig das wertvolle Ätznatron mitgeliefert wird, so daß sich Tonerdenatron sogar noch als preiswerter erweist als Aluminiumsulfat. Tonerdenatron ist bereits in weiten Kreisen der chemischen Industrie des In- und Auslandes auf Grund seiner wertvollen Eigenschaften bekanntgeworden. Da aber noch auf vielen Gebieten Versuche über seine Verwendbarkeit ausstehen, ist zu erwarten, daß sich der Kreis seiner Verbraucher mit der Zeit noch erweitern wird.

Schrifttum.

- (1) Arch. Wärnewirtsch. Dampfkessels. **4**, 89 [1939]. — (2) Wärme **55**, 602 [1932]. — (3) Ebenda **55**, 273 [1932]. — (4) Ind. Engng. Chem. **23**, 637 [1931]. — (5) Grunsundheitsw. **42**, 615 [1938]. — (6) Surveyor Munie, Country Engr. **1937**, 561. — (7) Gesundheitsw. **42**, 610 [1938]. — (8) J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 78 [1935]. — (9) Vom Wasser, Bd. 8, II, S. 30, 1934. — (10) Amer. Pat. 1788911. — (11) Ullmann, Bd. VI, 266 [1930]. — (12) D. R. P. 208530, 508524. — (13) Chem. and Ind. **56**, 1143 [1937]. — (14) Ind. Engng. Chem. **28**, 872 [1936]. — (15) Zellstoff u. Papier **18**, 543 [1938]. — (16) F. Arleder: 50 Jahre Papierleimung, 1939. — (17) Schwz. Pat. 185935. — (18) D. R. P. 654790. — (19) F. Kretz: Aktive Tonerde, 1938. — (20) Schwz. Pat. 185935. — (21) Brit. Pat. 368796. — (22) Diess Ztschr. **17**, 801 [1904]. — (23) D. R. P. 308364. — (24) Brit. Pat. 212065. — (25) D. R. P. 654790. — (26) Amer. Pat. 2053208. — (27) Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 149 [1925]. — (28) D. R. P. 534905. — (29) D. R. P. 436671. — (30) D. R. P. 374209. — (31) Amer. Pat. 2015593. — (32) D. R. P. 312220. — (33) D. R. P. 323193. — (34) D. R. P. 274209. — (35) Schwz. Pat. 185935. — (36) Amer. Pat. 2038208. — (37) D. R. P. 366050. — (38) Muster der Firma Gebr. Giulini Einge. 29. November 1939. [A. 5.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen durch Hydrierung

Von Dozent Dr. W. THEILACKER und Dr. W. SCHMID, Chemisches Institut der Universität Tübingen

Die Standardmethode zur quantitativen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen nach Carius ist wohl genau und zuverlässig, erfordert aber viel Zeit und ist deshalb sehr umständlich, weil die Bestimmung des Schwefels nur gravimetrisch erfolgen kann. Dies wirkt sich dann sehr nachteilig aus, wenn viele Bestimmungen innerhalb kurzer Zeit durchgeführt werden müssen. Es hat deshalb nicht an Vorschlägen gefehlt, die Carius-Bestimmung durch andere Methoden zu ersetzen, doch sind diese fast alle entweder nur beschränkt anwendbar oder doch nicht viel einfacher. Eine Ausnahme macht die Schwefelbestimmung durch Verbrennung nach W. Grote u. H. Krekeler¹⁾, die in den letzten Jahren durch A. Schöberl²⁾ und B. Wurzschmitt u. W. Zimmermann³⁾ vervollkommen wurde und als Makro-, Halbmikro- und Mikroverfahren anwendbar ist. Die Verbrennung gestaltet sich hier sehr einfach, die entstandene Schwefelsäure kann alkalimetrisch bzw. acidimetrisch bestimmt werden. Allerdings läßt sich die maßanalytische Bestimmung nur bei Abwesenheit von Stickstoff und Halogen durchführen, in allen anderen Fällen wird die entstandene Schwefelsäure am besten gravimetrisch ermittelt. Aber auch die maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure scheint vor allem bei hohem Schwefelgehalt etwas zu niedrige Werte zu liefern, wenn man nicht die Duranglasvorlage durch eine solche aus Quarz ersetzt⁴⁾. Da ohnehin für die Verbrennung ein besonders geformtes Quarzrohr notwendig ist, wird die Apparatur im letzteren Falle verhältnismäßig kostspielig.

Außer durch Oxydation läßt sich der Schwefelgehalt einer organischen Substanz auch durch katalytische Hydrierung ermitteln; der Schwefel wird in diesem Falle als Schwefelwasserstoff abgespalten und kann jodometrisch bestimmt werden.

Die erste Methode dieser Art stammt von H. ter Meulen⁵⁾; die Substanz wird in einem Quarzrohr im Wasserstoffstrom erhitzt,

als Katalysator dient auf Rotglut erhitzter Asbest, der entstandene Schwefelwasserstoff wird in 2 n-Natronlauge aufgefangen und jodometrisch bestimmt. Da diese Methode so noch nicht allgemein brauchbar war, hat sie ter Meulen später⁶⁾ abgeändert; er verwendet nun als Katalysator 2 auf Rotglut erhitzte Platinspiralen und fängt den gebildeten Schwefelwasserstoff in einem U-Rohr auf, das mit Essigsaurer Zinkacetatlösung beschickt ist. Das entstandene Zinksulfid wird mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ Jod-Lösung umgesetzt und der Überschuß an Jod mit $\frac{1}{10}$ Thiosulfat zurücktitriert. M. Masters⁷⁾ hat auf dieser Grundlage eine Mikromethode entwickelt, bei der als Katalysator auf Dunkelrotglut erhitzte Platinasbest benutzt und der Schwefelwasserstoff in einer alkalischen Suspension von Cadmiumhydroxyd aufgefangen wird. Das entstandene Cadmiumsulfid wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure zentrifugiert, gewaschen, erneut zentrifugiert und dann mit $\frac{1}{100}$ Jodlösung in stark salzsaurer Lösung umgesetzt; das überschüssige Jod wird mit $\frac{1}{100}$ Natriumthiosulfatlösung zurückgemessen. Das Verfahren büßt jedoch durch das Zentrifugieren bereits an Einfachheit wesentlich ein.

Wir haben uns in letzter Zeit ebenfalls mit der ter Meulen'schen Methode befaßt und vor allem versucht, die Methode möglichst einfach, aber doch allgemein brauchbar zu gestalten.

Im Gegensatz zu den Angaben von ter Meulen und von M. Masters ist es für viele Substanzen nicht notwendig, ein Quarzrohr zu verwenden, es genügt ein Supremaxrohr, das sich wohl im Lauf der Zeit etwas durchbiegt, aber 30 Bestimmungen ohne weiteres aushält. An Stelle von Platinspiralen benutzen wir auf Dunkelrotglut erhitzte platinisierte Quarzwölle⁸⁾, die sich für diese Zwecke sehr gut eignet und besser ist als platinierter Asbest. Bei einer Reihe von Substanzen, die Schwefel in einem Ringsystem enthalten (z. B. Thianthren), muß der Katalysator höher, auf Hellrotglut, erhitzt werden, in diesem Falle ist ein Quarzrohr unerlässlich. Das von ter Meulen angegebene Absorptionsgefäß genügt nach unseren Erfahrungen nicht, man erhält damit vielfach zu niedrige Werte, wir haben es deshalb durch eine besser wirkende Absorptionsvorrichtung ersetzt.

¹⁾ Diese Ztschr. **46**, 106 [1933].
²⁾ Ebenda **50**, 334 [1937].
³⁾ Z. analyt. Chem. **114**, 321 [1938].
⁴⁾ B. Wurzschmitt u. W. Zimmermann, ebenda **114**, 337 [1938].
⁵⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 112 [1922]; Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique, 2. Ed., Paris 1932, S. 32.

⁶⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 121 [1934]; die Methode von B. Kubota u. S. Hanau (Bull. chem. Soc. Japan **3**, 168 [1928]), bei der die Hydrierung mit fein verteiltem Nickel durchgeführt wird und in dem so gebildeten Nickelsulfid der Schwefel bestimmt wird, soll hier nur erwähnt werden, da sie nicht einfach genug ist.
⁷⁾ Biochemical J. **33**, 1313 [1939].
⁸⁾ Zu beziehen durch W. C. Heraeus, Platin-Schnelze, Hanau; 1 g 1,50 RM.