

dasselbe aus. Kraft¹⁾ erhielt bei einem gut construirten Instrumente dagegen Resultate, die bis auf 0,1 bis 0,2 Proc. richtig waren, in Mischungen, deren Alkohol-

gehalt von 5 bis 18 Proc. verschieden war. Es ist jedoch darauf aufmerksam zu machen, daß die im Handel sich findenden Vaporimeter nicht selten durchaus falsche Scalen tragen, wodurch sie gänzlich unbrauchbar werden.

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 12, 50.

Stohmann.

Aluminium.

Al. Atomgewicht 27,0.

Wahrscheinlichste Zahl des Atomgewichts nach Lothar Meyer und Seubert 27,04.

Geschichtliches. Als Davy in den Jahren 1807 und 1808 die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden auf elektrolytischem Wege dargestellt hatte, versuchte man in gleicher Weise auch das Metall der Thonerde zu isoliren, aber weder Davy noch andere Chemiker hatten Erfolg damit. Später scheint Bersted, durch Zerlegung von Aluminiumchlorid mittelst Kaliumamalgam ein Aluminiumamalgam erhalten zu haben. Aus dem Verhalten des Aluminiums geht hervor, daß er feuchtes Aluminiumchlorid oder kaliumhydrathaltiges Kaliumamalgam angewendet haben muß, denn nur mit Alkalilösung benetzt legirt sich das Aluminium mit dem Quecksilber. Bei Anwendung reiner und trockener Materialien konnte Wöhler auf dem von Bersted eingeschlagenen Wege das Metall nicht erhalten. Dagegen gelang es ihm im Jahre 1827, das Metall nach einer Methode zu isoliren, die seitdem für solche Prozesse specifisch geworden ist und ihrem Principe nach heute noch zur Darstellung sowohl des Aluminiums als auch des Magnesiums dient. Er schmolz Aluminiumchlorid mit Kalium zusammen und bekam unter einer Schmelze von Chlorkalium das Metall in Form eines grauen Pulvers. Die Heftigkeit der Einwirkung des Kaliums auf das Aluminiumchlorid und die Schwierigkeit der Darstellung jenes Metalls waren Hindernisse, welche der Bereitung größerer Mengen von Aluminium im Wege standen. Später, im Jahre 1845, nahm Wöhler das Studium dieses Metalles wieder auf. Er änderte das frühere Verfahren insofern ab, als er Aluminiumchlorid in Dampfform über erhitztes Kalium leitete. Dabei wurde Aluminium in Form kleiner silberglänzender Kügelchen erhalten, an welchen die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Metalles, besonders sein geringes specifisches Gewicht, festgestellt werden konnten. Sie ließen sich hämmern, waren dehnbar und hatten im gewöhnlichen Zustande das specifische Gewicht von 2,5, nach dem Hämmern das von 2,67. Immerhin waren die erhaltenen Mengen so gering und die Darstellung so kostspielig, daß der Gedanke an eine praktische Verwertung ausgeschlossen erschien. Diese wurde angebahnt, als Henry Sainte Claire-Deville vom Jahre 1854 ab sich mit der Darstellung des Aluminiums beschäftigte. Derselbe dachte von vornherein nicht daran, das Metall zu bereiten oder gar aus dessen Eigenschaften technischen Nutzen zu ziehen, son-

dern er beabsichtigte ein dem Eisenoxydul entsprechendes (noch zu entdeckendes) Aluminiumoxydul darzustellen. Er bediente sich des billiger zu erhaltenden Natriums an Stelle des Kaliums. Anfangs leitete er, ähnlich wie Wöhler, Aluminiumchlorid dampfförmig über erhitztes Natrium; später benutzte er die Doppelverbindung von Aluminiumchlorid und Chlornatrium, welche nicht in dem Maße hygroskopisch ist wie Aluminiumchlorid, und zerlegte dieselbe mittelst Natriums in einem Flammofen.

H. Saint Claire-Deville wurde in seinen Bemühungen um die fabrikmäßige Darstellung des Aluminiums durch eine vom Kaiser Napoleon III. bewilligte größere Summe Geldes wesentlich gefördert. In der chemischen Fabrik zu Savelle wurde zuerst im Großen Aluminium dargestellt, welches als industrielles Object auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1855 figurirte. Später verband sich Deville mit Debray, Morin und den Gebrüthern Rousseau. In der Fabrik der Letzteren zu La Glacière wurden die Bereitungsmethoden entwickelt; sie erlangten unter der Leitung Morin's in Nanterre, später unter derjenigen von Merle und Usiglio, sowie von Rangod Béchiney in Salindres die Vollkommenheit, mit der man heute das Aluminium in beträchtlicher Menge gewinnt.

Vorkommen. Das Aluminium ist unter den metallischen Elementen das am verbreitetsten in der Natur vorkommende. Es kommt nie gediegen vor, sondern hauptsächlich in Verbindung mit Sauerstoff als Thonerde, die in Verbindung mit Kieselsäure einen Bestandtheil der größten Zahl der Gesteinsmassen der Erdrinde und deren Verwitterungsproducte ausmacht. In reinem Zustande findet sich die Thonerde, Al_2O_3 , in den als Edelsteinen geschätzten Mineralien, im Sapphir, Korund und Rubin. Thonerdehydrat, $Al_2H_2O_4$, ist in größeren Mengen in einem Lager bei Baug im südlichen Frankreich, in Irland, zu Wochein in der Krain und zu Feistritz in Oesterreich entdeckt und wird nach seinem Vorkommen als Baugit oder Wocheinit bezeichnet. Krystallisiertes Thonerdehydrat findet sich als Diaspor in Sibirien. Außerdem kommt das Aluminium mit Fluor vereinigt vor im Kryolith, $Al_2F_6 \cdot 6NaF$, der namentlich auf Grönland ein mächtiges Lager bildet, und im Topas, einem seltenen, zu den Edelsteinen gerechneten Mineral,

von der Zusammenfegung $5 \text{Al}_2 \text{SiO}_5 + \text{Al}_2 \text{SiF}_{10}$. Ein anderes selteneres Mineral ist der Wawellit, phosphorsaure Thonerde mit Fluoraluminium, $2 \text{Al}_2 (\text{PO}_4)_4 \text{Al}_2 \text{F}_2 (\text{OH})_2 + 7 \text{H}_2 \text{O}$. Von größter technischer Bedeutung ist ein Thonerdesilicat, $\text{Al}_2 \text{O}_3 \text{Si}_2 \text{O}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$, der Kaolin oder Porcellanthon. Hieran schließt sich die gewaltige Anzahl der thonerdehaltigen Doppelsilicate, unter denen in erster Linie der Feldspath, Orthoklas, $\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \text{Si}_6 \text{O}_{12}$, anzuführen ist, der Hauptbestandtheil des Granits, des Gneiß, des Syenits, Porphyr, Basalts, Trachtyts u. s. w.; ferner der gewöhnliche Glimmer, $\text{Mg}_4 \text{Al}_2 \text{O}_7 \text{Si}_4 \text{O}_8$, ebenfalls ein wichtiges Glied in der Zusammenfegung des Granits und Gneiß u. c.; der Chlorit, $\text{MgAl}_2 \text{O}_4 (\text{Mg}_3 \text{O}_3 \text{Si}_2 \text{O}_4) + 3 \text{H}_2 \text{O}$, der sowohl als Mineralindividuum, als auch als Grundbestandtheil verschiedener Schieferarten vorkommt. Andere wichtige Thonerdedoppelsilicate sind der Albit oder Natronfeldspath, $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \text{Si}_6 \text{O}_{12}$; der Kaliglimmer, $\text{K}_2 \text{Al}_6 \text{O}_{10} \text{Si}_6 \text{O}_{12} \cdot 2 \text{aq}$; der Labradorfeldspath, $\text{CaAl}_2 \text{O}_4 \text{Si}_3 \text{O}_6$; der Granat, $\text{Ca}_3 \text{Al}_2 \text{O}_6 \text{Si}_3 \text{O}_6$; der Smaragd oder Beryll, $\text{Be}_3 \text{Al}_2 \text{O}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{12}$. Ferner gehört hierher die zahlreiche Familie der Zeolithen, wasserhaltiger Silicate, welcher z. B. der Stilbit, $\text{CaAl}_2 \text{O}_4 \text{Si}_6 \text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$, der Prehnit, $\text{Ca}_2 \text{Al}_2 \text{O}_3 \text{Si}_3 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2 \text{O}$, angehören. Ein eigenthümliches schwefelhaltiges Natron-Thonerdesilicat bildet den schönen blauen Schmuckstein Lapis Lazuli u. s. w.

Obgleich Aluminiumverbindungen in jedem Ackerboden vorkommen, werden dieselben von den Pflanzen in der Regel doch nicht aufgenommen. Ausnahmen bilden einige Kryptogamen, namentlich Lycopodiumarten; so enthält die Asche von *Lycopodium clavatum* bis zu 26,65 Proc., die von *L. chamaecyparissus* sogar bis zu 57,36 Proc. Thonerde.

Eigenschaften. Das Aluminium ist im compacten Zustande schön glänzend und steht in Betracht der Farbe und des Glanzes zwischen dem Silber und Platin. Es ist vollkommen stief- und dehnbar, läßt sich zu Draht ausziehen und zu Blech walzen, kann durch fortgesetztes Schlagen zur dünnsten Folie verarbeitet werden. In Betreff seiner absoluten Festigkeit steht es nach Karmarsch¹⁾ zwischen dem Zink und dem Zinn, indem ein Draht von 1 qmm Querschnitt nach Karmarsch zum Zerreißen eine Belastung von 11,5 kg erfordert, während Zink bei 14 kg, Zinn bei 3,85 kg zerreißt. Drähte von 0,225, 0,205, 0,160, 0,145 mm Dicke zerrissen bei einer Belastung pro Quadratmillimeter von bzw. 12,98, 12,25, 12,07, 11,85 kg. Die Festigkeit steigert sich durch mechanische Bearbeitung sehr wesentlich; so fand v. Burg²⁾ folgende Zerreißungsgewichte (ebenfalls auf Draht von 1 Quadratmillimeter Oberfläche reducirt): für gegossenes Aluminium 10,97 kg, für kalt gehämmertes 20,275 kg, für umgegossenes und kalt gehämmertes 13,64 kg. Es ist demnach die Festigkeit des kalt gehämmerten Metalls der des hartgezogenen feinen Goldes (20,5 kg, Karmarsch) gleich. Die Festigkeit des gegossenen ist nach v. Burg sehr nahe der des Messings,

die des kalt gehämmerten der des gehämmerten Kupfers, die des umgeschmolzenen und wieder kalt gehämmerten Aluminiums der des gegossenen Kupfers gleich. Barlow¹⁾ giebt die Zugfestigkeit von Handels-Aluminium zu 1892 kg für 1 cem, die Dehnbarkeit an der Elasticitätsgrenze zu 2,5 Proc. an.

Auf dem Bruche zeigt es krystallinisches Gefüge, welches um so feiner ist, je mehr das Metall durch Bearbeitung verdichtet ist.

Durch Beimischung fremder Metalle wird es meistens hart und spröde (C. und A. Tissier), bei einem Gehalt von 5 Proc. Eisen oder Kupfer läßt es sich nicht mehr bearbeiten, seine Legirung mit 10 Proc. Kupfer ist spröde wie Glas und schwärzt sich an der Luft. Eine Legirung von 5 Th. Silber mit 100 Th. Aluminium läßt sich noch wie reines Aluminium bearbeiten und ist polirunfähig. Mit einem Zusatz von 10 Proc. Gold bleibt es vollkommen hämmerbar, wird dadurch härter, erreicht aber nicht die Härte der Silberlegirung. Durch Zusatz von 0,1 Proc. Wismuth wird es so spröde, daß es selbst nach dem Ausglühen keine Bearbeitung verträgt. Kupfer mit 5 Proc. Aluminium legirt ist härter als Münzgold und vollkommen hämmerbar. Mit 10 Proc. Aluminium wird es sehr hart, bleibt hämmerbar und bekommt durch Poliren einen Glanz wie Stahl und hat die Farbe des mit Silber legirten Goldes, welche man als grünes Gold bezeichnet. Diese Legirung hat mannigfache Anwendung gefunden und wird Aluminiumbronze genannt.

Ein größerer Gehalt an Silicium ertheilt dem Aluminium ein eigenthümlich krystallinisches Gefüge, eine gestrichte Oberfläche.

Das specifische Gewicht des reinen Aluminiums ist 2,56, durch Bearbeitung wird es auf 2,67 erhöht. Mallet²⁾ fand bei der Prüfung chemisch reinen Aluminiums, welches er aus dem künftlichen Eisen, und Silicium enthaltenden, Aluminium, durch Umwandlung in das Bromid, fractionirte Destillation desselben und dessen Reduction mit Natrium in einem aus Thonerde und Natriumaluminat hergestellten Tiegel erhalten hatte, das specifische Gewicht bei 4° zu 2,583.

Sein Schmelzpunkt liegt zwischen dem des Zinks und des Silbers; er wird von Heeren³⁾ zu 700°, von Pictet⁴⁾ zu 600°, von van der Weyde⁵⁾ zu 850° angegeben.

Seine specifische Wärme ist nach Regnault 0,21224, nach Kopp 0,202, nach Mallet 0,2253. Dieselbe übertrifft die der meisten anderen Metalle, was dem geringen Atomgewicht entspricht. Sein Wärmeleitungsvermögen ist = 665, wenn das des reinen Silbers = 1000 ist (Calvert und Johnson). Seine lineare Ausdehnung beim Erwärmen zwischen 0 und 100° beträgt 0,002218 (Calvert und Johnson).

¹⁾ Jahresber. techn. Chem. 1882, 123.

²⁾ Chem. News 46, 178.

³⁾ Chem. Centralbl. 1856, 327.

⁴⁾ Compt. rend. 88, 1317.

⁵⁾ Knight's Diet. of mechanics, vgl. auch Carnelleys, Melting and Boiling point tables, I, 2. London 1885.

¹⁾ Karmarsch, Polyt. Journ. 152, 441; 172, 55.

²⁾ v. Burg, Polyt. Journ. 151, 286.

Das Aluminium zeichnet sich durch einen auffallend hellen Klang aus.

Es ist kaum magnetisch (Poggendorff). Seine Stellung in der Volta'schen Reihe wurde von Wheatstone geprüft. In einer Auflösung von Weiskalk ist es negativ gegenüber dem Zink, aber positiv gegenüber dem Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Platin. Besonders mit Kupfer bildet es eine ziemlich kräftige Kette von einiger Beständigkeit. In Salzsäure sind Zink und Cadmium positiv gegen Aluminium. In verdünnter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure sind von den genannten Metallen nur Platin und Kupfer dem Aluminium gegenüber elektronegativer.

Nach Hulot bewirkt ein galvanisches Paar von Aluminium und amalgamirtem Zink, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, beträchtliche Wasserstoffentwicklung und erregt einen Strom, dessen Intensität wenigstens dem eines Platin-Zinkpaares gleichkommt.

Seine elektrische Leitungsfähigkeit ist nach Siemens 31,726 bei 0°, nach Bénéoit 30,86 bei 0°, nach Lorenz 20,97 bei 0° und 16,15 bei 100°, immer bezogen auf Quecksilber von 0° als Einheit. Für die Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit von der Temperatur folgt aus Beobachtungen von Bénéoit die Formel $l = l_0 (1 \pm 0,003876t + 0,00001371t^2)$, wo t die Temperatur, l_0 die Leitungsfähigkeit bei 0° bedeutet¹⁾.

Weder an trockener, noch an feuchter Luft verändert sich das Aluminium. Selbst das zu den dünnsten Blättchen ausgehämmerte Metall hält sich lange unverändert.

In kochendem Wasser wird das compacte Aluminium nicht verändert. Selbst bei Rothgluth wird Wasserdampf dadurch nicht zerlegt. Im fein vertheilten Zustande und als Blattaluminium wird es jedoch beim Kochen in Wasser unter Wasserstoffentwicklung oxydirt, die sich dabei auscheidende Thonerde ist so dicht, daß sie von verdünnter Salzsäure nicht gelöst wird (Wöhler).

Beim Erhitzen und Schmelzen an der Luft oxydirt sich das chemisch reine Aluminium nicht. Nur in der Oxydationsflamme des Löthrohrs verbrennt es an der Oberfläche zu Thonerde. Siliciumhaltiges Aluminium verbrennt lebhaft bei dieser Temperatur (Deville). Direct läßt es sich nur schwierig im Sauerstoff entzünden, es verbrennt aber mit großer Lichtentwicklung, wenn man in eine Kugelhöhle ein Stückchen Kohle und Blattaluminium bringt. Erhitzt man dann, so wird durch die Verbrennung der Kohle so viel Wärme frei, daß das Metall sich entzündet und die dabei gebildete Thonerde zu einem Kügelchen von der Härte des Korunds zusammenschmilzt (Wöhler²⁾). Das Blattaluminium verbrennt schon in der Flamme der Spirituslampe (Degouffe).

Unter Einwirkung der Wärme verbindet das Aluminium sich leicht mit Chlor, Brom und Jod. Mit Bor und besonders mit Silicium bildet es kristallisirte

Verbindungen, während Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor und Arsen ohne Einwirkung darauf sind. Es zerlegt beim Schmelzen Kupferoxyd und Bleioxyd unter Explosion, Eisenoxyd nur theilweise, die Oxyde von Zink und Mangan nicht. Mit salpetersaurem Kalium zum Rothglühen erhitzt, verbrennt es; mit schwefelsaurem Kalium oder Natrium erhitzt, bringt es eine starke Detonation hervor. Beim Erhitzen mit kohlen-saurem Kalium wird es oxydirt unter Ausscheidung von Kohle. Bor-saure und kiesel-saure Alkalien greifen es an unter Ausscheidung von Bor bezw. Silicium (Tissier).

Es löst sich unter Wasserstoffentwicklung mit der größten Leichtigkeit in Salzsäure. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich sehr langsam; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Bildung von schwefliger Säure. Es wird weder von verdünnter, noch von concentrirter Salpetersäure, weder in der Kälte, noch beim Erhitzen angegriffen, indem es in Berührung mit dieser Säure sofort in den passiven Zustand (Deville, Heeren, Buff) übergeht.

Gegen Essigsäure verhält es sich wie gegen verdünnte Schwefelsäure. In einem Gemisch von Essig und Kochsalz wird es merklich angegriffen.

In Aequatron und Aequalkaliflüssigkeit löst es sich unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung von Aluminaten. Ammoniaklösung greift das Metall sehr langsam an. Die schmelzenden fixen Alkalien sind ohne Einwirkung.

Das Aluminium scheidet aus sehr vielen Metall-lösungen das Metall ab, besonders leicht, wenn die Salzlösungen alkalisch oder ammoniakalisch sind. Neutrale und zumal saure Lösungen sind weniger reductionsfähig. Die Lösungen aller Metallchloride, mit Ausnahme der Chloralkalien, nehmen Aluminium auf unter Bildung von Chlorüren oder basischen Chloriden; auch eine Aluminiumchloridlösung wird unter Entwicklung von Wasserstoff zerlegt. Die salpetersauren und schwefelsauren Salze werden in saurer Lösung weniger leicht zerlegt; der Zusatz eines Chlorids befördert indessen die Zerlegung. Während Aluminium sich weder in einer Kochsalz- noch in einer Alaunlösung für sich auflöst, ist dies in einem Gemische der Salze der Fall.

Durch Schwefelwasserstoff und wässrige Schwefelalkalien wird Aluminium nicht verändert, es läuft an der Luft nicht an, wodurch es sich vortheilhaft vom Silber unterscheidet. Mit Schwefel verbindet es sich erst bei sehr hoher Temperatur.

In hoher Temperatur zerlegt es bor-saure und kiesel-saure Salze, indem Bor oder Silicium frei werden, während sich zugleich Thonerde-borate bezw. -silicate bilden. Bei der Zerlegung eines Silicates entsteht außerdem ein Silicium-Aluminium.

Das Aluminium ist (ebenso wie Indium und Gallium) ein vierwerthiges Element, welches in seinen unorganischen Verbindungen stets als sechswerthiges Doppelatom ($\text{=Al} \cdot \text{Al=}$) auftritt.

Darstellung und Fabrikation. Im Princip arbeitet man noch heute nach derselben Methode wie Wöhler im Jahre 1827; nur durch die in neuerer Zeit verbesserten Gewinnungsmethoden des Natriums

¹⁾ Landolt u. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1883.

²⁾ Ann. Chem. 213, 249.

ist es möglich geworden, dieselben Operationen im Großen auszuführen.

In der Fabrik zu Salindres (Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue) ehemals Henry Merle u. Co., jetzt A. Rangod Pechiney u. Co. gehörig, wird zur Zeit die Aluminium-Fabrikation in folgender Weise geleitet¹⁾.

1. **Bereitung von Natriumaluminat.** Der Rohstoff, von dem man ausgeht, ist der Bauxit, ein Mineral, welches neben Thonerde noch Eisenoxyd und etwas Kieselsäure enthält. Dasselbe kommt aus dem Departement du Var; es findet sich aber auch in ansehnlichen Lagern in den Departements Hérault und Bouches-du-Rhône. Der in Salindres verarbeitete Bauxit enthält durchschnittlich 75 Proc. Thonerde. Um diese abzuscheiden, wird das Mineral mit Soda behandelt. Zunächst wird es auf verticalem Kollergange fein gepulvert und dann innig mit calcinirter Soda gemischt. Für eine Operation nimmt man 480 kg Bauxit auf 300 kg 98 grädiger Soda. Das Gemisch wird in einem Klammofen unter zeitweiligem Umrühren stark erhitzt. Das Ende der Operation, welche 5 bis 6 Stunden dauert, erkennt man daran, daß eine herausgezogene Probe in Berührung mit Säuren nicht mehr aufbraust.

Das nun entstandene Natriumaluminat wird von dem Eisenoxyd durch Auslaugen mit warmem Wasser getrennt. Man benutzt dazu zunächst die schwachen Laugen, welche bei einer vorhergehenden Operation durch die mit reinem Wasser erfolgte Endauslaugung erhalten worden sind. Man gewinnt auf diese Weise gleich ziemlich concentrirte Lösungen des Aluminats, die ohne weiteres mit Kohlenensäure zur Ausfällung des Thonerdehydrats behandelt werden können. Schließlich folgt die Behandlung mit reinem Wasser, wodurch das Aluminat vollständig in Lösung gebracht wird.

Diese Auflösung wird in einem cylindrischen Gefäß *A* (Fig. 130) aus Eisenblech bewirkt. Dasselbe enthält in der Mitte einen durchbrochenen Metallboden oder Korb, auf welchem mittelst Bolzen ein als Filter dienendes Stück Leinwand befestigt ist. Der obere Theil des Gefäßes, welches durch einen Metalldeckel fest verschlossen werden kann, wird mit etwa 500 kg Aluminatschmelze angefüllt; dann öffnet man den Dampfshahn *a* des Behälters *B*, welcher die schwachen Laugen enthält. Der Dampf drückt die Flüssigkeit durch das Rohr *r* in den Behälter *A*; ein anderer durch das Rohr *b* hinzugelassener Dampfstrahl erwärmt dieselbe rasch; die filtrirte starke Lauge wird durch den Hahn *c* abgelassen. Wenn die in einzelnen Portionen zugelassene Löseflüssigkeit bei ihrem Austritt aus dem Behälter *A* nur noch eine Stärke von 3 bis 4° B. zeigt, so wird sie als schwache Lauge bei Seite gestellt. Der Behälter *B* ist dann gewöhnlich leer; man füllt denselben durch das Rohr *d* mit reinem Wasser, durch welches die Auslaugung in *A* vollendet wird. Alle Lösungen, welche stärker als 3 bis 4° B. sind, werden vereinigt und bilden die starken Laugen, die einen Konzentrationsgrad von 12° B. zeigen.

2. **Bereitung der Thonerde.** Die Aluminatlösung kommt in horizontale Fässer, in welchen die Thonerde durch einen starken Strom Kohlenensäure gefällt wird. Die Kohlenensäure wird aus Kalkstein gewonnen, der sich in einer Serie von Thon-Bombonnen befindet und hier einem continuirlichen feinen Strahle von Salzsäure ausgesetzt ist. Nachdem das Kohlenäuregas einen Waschapparat passiert hat, wird es in ein System von drei Fässern geleitet. Hier wird die Thonerde methodisch ausgefällt, indem die Kohlenensäure immer in dasjenige Faß zuerst eintritt, in dem die Fällung am weitesten vorgeschritten ist, und zuletzt in dasjenige, welches die frischeste Aluminatlösung enthält. Sobald das Gas in dem letzten Fasse nicht mehr völlig absorbt wird, entleert man das erste und füllt es aufs Neue, während die Kohlenensäure in das zweite Füllungsgefäß eintritt und das dritte mit dem ersten verbunden wird. Jedes Faß enthält etwa 1200 l Lauge, und die völlige Ausfällung der Thonerde in derselben nimmt 5 bis 6 Stunden in Anspruch. Ein mechanisches Rührwerk *R* (Fig. 131), welches aus einem von Eisenstäben gebildeten sechsseitigen Prisma besteht, bewegt den Inhalt der Gefäße beständig, während durch Rohr *b* in den Dampfmantel einströmender Wasserdampf die Temperatur der Lösungen auf etwa 70° erhält. *c* ist das Abflußrohr für Condenswasser, *d* das Zuleitungsrohr für Kohlenensäure, *a* dasjenige für die Aluminatlösung, *e* das Entleerungsrohr und *C* der Absehbälter unterhalb jedes Füllungsgefäßes.

Die von dem Niederschlage decantirte Lösung wird eingedampft und liefert somit das angewendete kohlen-saure Natrium zurück. Das Thonerdehydrat wird in einer Schleudermaschine von noch anhängender Sodaauslösung befreit und darin noch mit reinem Wasser ausgewaschen. Dasselbe enthält nach dieser Behandlung noch etwa 2,5 Proc. kohlen-saures Natrium.

3. **Bereitung des Aluminium-Natriumchlorids.** Die Thonerde wird in den geeigneten Verhältnissen mit Kochsalz und fein gepulverter Holzstohle gemischt. Das Gemisch wird gesiebt und zu einer möglichst homogenen Masse verarbeitet. Dieselbe wird mit Wasser zu einem Brei angerührt, aus dem man faust-große Stücke formt. Diese werden zunächst bei etwa 150° getrocknet und dann in Retorten (Fig. 132) auf Rothglut erhitzt. Diese Retorten sind verticale Cylinder aus feuerfestem Thon, mit einer Tubulatur am unteren Theile zum Eintritt des Chlors und einer solchen am oberen Theile zum Austritt der Dämpfe des Doppelchlorids. Die Retorte wird oben durch einen sorgfältig aufgekitteten Deckel geschlossen. Das Doppelchlorid wird in irdenen Töpfen (Blumentöpfen) condensirt; es erstarrt bei etwa 200°. Die Töpfe sind durch aufgekittete Deckel geschlossen, in welchen eine Röhre zur Ableitung der Gase (Kohlenoxyd) in den Schornstein angebracht ist. Jede Retorte wird durch eine Feuerung erhitzt, deren Flamme jene völlig umspielt. Man füllt die Retorte mit den getrockneten Stücken an, kittet den Deckel dicht auf und erhitzt langsam bis zu völliger Trockenheit. Dann läßt man das Chlorgas eintreten, welches in einer Batterie von drei Bombonnen entwickelt wird. Während der ersten drei Stunden etwa wird das Chlor vollständig absorbt, und das Doppelchlorid destillirt gleichmäßig

¹⁾ Nach der Beschreibung von Margottet in Fremy's Encyclopédie chimique, tome III, 4ième cahier. Paris 1884.

in die Vorlagen. Gegen das Ende hin wird die Destillation schwieriger und die Chlorabsorption unvollkommen. Bei jeder Operation bleibt ein geringer Rückstand in den Retorten, weshalb diese alle zwei Tage gereinigt werden müssen, wenn täglich zwei Operationen, die ungefähr je 12 Stunden dauern, ausgeführt werden. Ein und dieselbe Retorte kann etwa einen Monat lang benutzt werden. Das Doppelchlorid wird in den Condensationsstöpfen bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt. Abgesehen von Spuren Eisen ist es chemisch rein.

4. Reduction des Doppelchlorids durch Natrium. Die Schwierigkeit in der technischen Aus-

führung dieser Operation bestand hauptsächlich darin, eine Schlacke zu erhalten, die zugleich hinreichend leicht schmelzbar und von so geringem specifischen Gewicht war, daß das reducirte Aluminium leicht zusammenfließen konnte. Das beste Resultat erhält man durch Anwendung des grönländischen Kryoliths, welches Mineral mit dem bei der Reaction sich bildenden Chlor-natrium eine leicht schmelzbare Schlacke bildet, in welcher das Aluminium rasch zu Boden fällt.

Für eine Operation wendet man 100 kg Doppelchlorid, 45 kg Kryolith und 35 kg Natrium an. Das Doppelchlorid und der Kryolith werden gepulvert, das Natrium wird in Stücke von etwas über Daumendicke

Fig. 132.

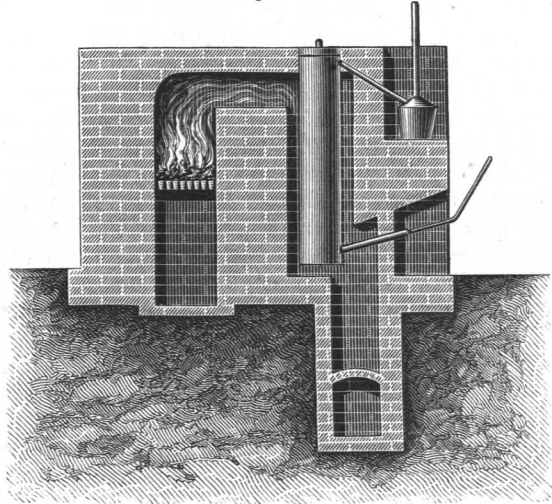


Fig. 130.

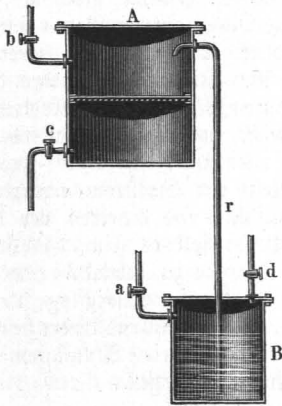


Fig. 131.

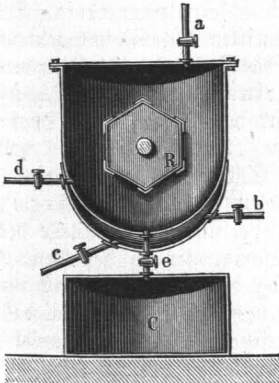
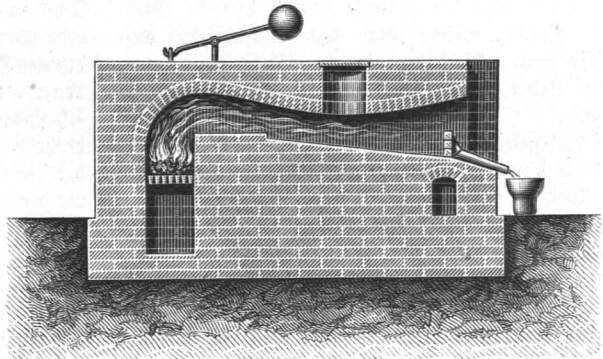


Fig. 133.



geschnitten. Die Natriumstücke werden in drei gleichen Theilen in flache Blechgefäße vertheilt. Das Gemisch des Doppelchlorids und Kryoliths wird in vier gleiche Theile getheilt; drei derselben werden je den Portionen Natrium hinzugefügt; der vierte kommt für sich in einen anderen Blechbehälter.

Der Reductionsöfen (Fig. 133) ist ein kleiner Flammofen aus feuerfesten Ziegeln mit geneigter Sohle und niedrigem Gewölbe. Derselbe muß durch Eisenstangen fest zusammengehalten werden, weil er in Folge der Reaction starke Erschütterungen auszuhalten hat.

Die Flamme kann in einem bestimmten Augenblick vermittelt eines Registers in einen außerhalb der Sohle liegenden Feuercanal geleitet werden. An der vorderen Seite des Ofens, da wo die Sohle am tiefsten geneigt ist, wird für jede Reduction eine kleine Mauer aus Ziegeln aufgeführt, die man später zerstört, um den Ablauf des geschmolzenen Aluminiums und der Schlacken zu bewirken. Eine Rinne aus Eisenblech schließt sich an die Mauer an. Diese ganze Seite des Ofens kann vermittelt eines Schiebers geöffnet oder geschlossen werden. Der Ofen besitzt noch eine kreisrunde Char-

göffnung, die mit einem Einlaßdeckel geschlossen werden kann.

Bei Beginn einer Operation muß der Ofen auf schwache Rothgluth erhitzt sein. Man bringt alsdann rasch nach einander den Inhalt der drei Natriumgefäße hinein, dann den des vierten, welches nur Kryolith und Doppelschlorid enthält. Man schließt alsdann alle Oeffnungen des Ofens. Als bald tritt eine sehr heftige, von einem dumpfen Geräusch begleitete Reaction ein. Nach einer Viertelstunde ist die Einwirkung schwächer geworden; man öffnet die Schieber und erhitzt wiederum, indem von Zeit zu Zeit die Masse mit einem Schür-eisen umgerührt wird. Nach drei Stunden ist die Reaction vollendet, und das Aluminium sammelt sich unter der flüssigen Schlackenschicht.

Man schreitet dann zum Gießen, welches in drei Phasen vor sich geht.

Zunächst wird der obere Theil der Schmelze abgestochen, welcher die sogenannte weiße Schlacke bildet und völlig frei von Aluminium ist. Man entfernt zu dem Zweck einen Stein aus der obersten Reihe der kleinen Endmauer im vorderen Theile des Ofens.

Sodann wird das Aluminium abgestochen, indem man das in dem unteren Theil der Ziegelmauer befindliche Abstichloch öffnet. Das geschmolzene Aluminium fließt in eine gußeiserne Gießpfanne, deren Boden vorher auf Rothgluth erhitzt worden ist. Das Metall wird dann sofort in eine Reihe kleiner parallelepipedischer Formen aus Gußeisen gegossen.

Endlich läßt man den Rest der Schmelze ab, welcher die sog. grauen Schlacke bildet. Sie bestehen, wie die weißen Schlacken, aus Chlornatrium und Kryolith, enthalten aber geringe Mengen Aluminium in mehr oder weniger feiner Vertheilung. Man beseitigt zur Ausführung des Abstichs alle Steine der kleinen Endmauer. Man läßt die Schlacke sich in dieselbe Gießpfanne ergießen, welche auch das Aluminium aufgenommen hatte. Nach dem Erkalten findet man immer auf dem Boden der Gießpfanne einige Aluminiumkugeln.

Bei gut geleiteter Operation erhält man in einem Guß 10,5 kg Aluminium, das ohne weiteres dem Handel übergeben wird.

Es sind einige Verfahren bekannt geworden, welche die Reductionsmethode mittelst Natriums mehr oder weniger abändern.

Rousséau und Morin (Engl. P. 1810 vom Jahre 1856) beschrieben einen Flammofen, der in seiner Sohle eine Vertiefung besitzt, in welcher das Aluminium sich ansammeln kann. In den zum Glühen erhitzten Ofen kommt ein Gemisch von 100 Th. Aluminium-Natriumchlorid, 50 Th. Flußspath und 20 Th. Natrium. Nachdem der Kofst noch einmal mit Kohlen beschickt worden ist, wird der Ofen geschlossen, und die Reaction tritt als bald ein. Auch geben die Erfinder an, daß die Reducirgefäße nicht aus feuerfestem Thon zu bestehen brauchen, sondern daß auch Guß- oder Schmiedeeisen sich dazu eigne. Es ist kaum zu erwarten, daß dabei ein eisenfreies Metall sich ergebe.

Gerhard in London empfiehlt im Engl. Pat. 2247 (1858) einen Doppelofen mit zwei Kammern, von denen

die eine über der anderen liegt. In dem unteren Ofen wird Aluminium-Natriumchlorid oder Kryolith erhitzt, im oberen Ofen ein Gemisch von Chlornatrium und Kryolith oder Schlacke, welche von einer früheren Operation herrührt. Sobald nun das Gemisch von Doppelschlorid und Natrium in den unteren Ofen gebracht worden ist, läßt man die Schmelze aus dem oberen Ofen einfließen, so daß dieselbe den Inhalt des unteren Raumes völlig bedeckt.

Henry H. Gadsden in London will nach den D. R. P. 27551 und 27552 (1883) Aluminium aus Fluoraluminium mittelst Natriumdampf reduciren. Eine Mischung gleicher Theile Bauxit und Korund mit 10 Proc. Fluornatrium und Flußspath wird calcinirt und pulverisirt. Das Pulver wird mit 10 Proc. Holzkohle oder Del, sodann mit Chlornatrium als Flußmittel gemischt, in Stücke geformt, getrocknet, gebrannt und als schwammige Masse auf den Boden einer Retorte gebracht, welche durch ein Rohr mit einer zweiten Retorte verbunden ist. In letzterer werden durch Erhitzen von kohlenstoffreichem Natrium und Kohle Natriumdämpfe erzeugt, welche in das zu reducirende Gemisch gelangen. Dabei wird in Folge eines Zusatzes von Kreide oder Kalkstein ein Gasstrom erzeugt, der die Natriumdämpfe fortführt und dieselben vor dem Verbrennen schützt. Besser soll es sein, das Fluorid in einer Retorte mit Chlorgas zu behandeln, das abdestillirende Aluminiumchlorid zur Reinigung über Eisendrehspäne zu leiten, zu sammeln und in der beschriebenen Weise zu zerlegen. Das reducirte Aluminium wird von dem Boden der Retorte abgezogen.

Aluminiumchlorid zieht begierig Feuchtigkeit an und zerlegt sich damit in der Wärme in Salzsäure und Thonerde. In geringerem Maße verhält sich auch die Doppelverbindung mit Chlornatrium ebenso. Die Thonerde überzieht die reducirten Aluminiumkugeln mit einer dünnen Haut, welche das Zusammenschmelzen verhindert. Rousséau und Morin fanden, daß die Thonerde von Fluoriden gelöst wird und setzten dem Doppelschlorid deshalb Flußspath zu. Als das große Kryolithlager bei Ivitut an der Südwestküste Grönlands entdeckt worden war, empfahlen Pelouze und Fremy zuerst den Zusatz dieses Doppelsfluorids an Stelle des Flußspaths. Da die Zusammenetzung desselben, Al_2Fl_6 , $6NaFl$, ganz analog der des Natrium-Aluminiumchlorids ist, so lag es nahe, dasselbe auch wie das letztere durch Natrium zu zerlegen. Da das Mineral wasserfrei und nicht hygroskopisch ist und sich leicht zu feinem Pulver reduciren läßt, so erscheint es als ein vortheilhafter Ersatz des Doppelschlorids.

Percy hat 1855 Proben von Aluminium, aus Kryolith dargestellt, der Royal Society in London vorgelegt. Zu derselben Zeit beschäftigte sich H. Rose mit der Verarbeitung des Kryoliths auf Aluminium¹⁾.

Er erhitzte Schichten von gepulvertem Kryolith und Natrium, wozu er als Flußmittel Chlorcalcium gefügt hatte, in eisernen Tiegeln zum Glühen, rührte die geschmolzene Masse mit einem Eisenstabe und ließ erkalten.

¹⁾ Berl. akad. Ber. 1855, 512; Pogg. Ann. 96, 152.

Das so erhaltene Metall war indeß stark eisenhaltig. Wöhler¹⁾ brachte in Bezug auf das Flußmittel eine Abänderung an; er wendete eine Mischung von 7 Th. Kochsalz und 9 Thl. Chlorcalcium an und vermochte dadurch die Schmelze in gewöhnlichen Thontiegeln vorzunehmen. Das erwähnte Salzgemisch wurde mit dem gleichen Gewichte gepulverten Kryoliths versetzt und 50 Th. dieser Mischung wurden mit 8 bis 10 Th. Natrium geschmolzen. Das so erhaltene Metall war frei von Silicium, aber die Ausbeute betrug nie mehr als $\frac{1}{3}$ des Aluminiumgehaltes im Kryolith. Es würde, wie Wöhler bemerkt, von großem Vortheil sein, wenn man das 32 Proc. Aluminium enthaltende Aluminiumfluorid aus dem nur 13 Proc. enthaltenden Kryolith auf leichte Weise isoliren könne. Diese Abscheidung ist bis jetzt nicht vollkommen gelungen. Brunner²⁾ hat den Vorschlag gemacht, Aluminiumfluorid durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Thonerde darzustellen. Es scheint dieser Vorschlag im Großen nicht ausgeführt zu sein. Kryolith wurde in der unter der Leitung von Ch. und A. Tissier stehenden Fabrik zu Amferville-la-mi-voie bei Rouen, so lange sie bestand, auf Aluminium verarbeitet. Jetzt ist das Hauptmaterial zur Aluminiumdarstellung, wie gesagt, der Bauxit, und Kryolith wird nur noch als Schmelzmittel benutzt.

Es lag nahe, bei der Zerlegung des Aluminiumchlorids oder Fluorids das kostspielige Natrium durch andere billigere Reduktionsmittel zu ersetzen. Als solche bieten sich zunächst Wasserstoff und Kohle dar. Es sind in der That viele dahin zielende Versuche gemacht worden, allein einen praktischen Erfolg haben dieselben nicht gehabt.

Gerhard hat das Engl. Pat. 2980/1856 auf das Verfahren genommen, Aluminiumfluorid für sich oder gemischt mit anderen Fluoriden in einem geschlossenen stark erhitzten Ofen mit Wasserstoffgas zu behandeln. Das Fluorid befindet sich in Schalen, die mit Eisenfeilspänen umgeben sind. Letztere sollen die entstandene Fluorwasserstoffsäure aufnehmen. W. Johnson ließ sich bereits 1854 die Verwendung der Dämpfe von Cadmium, Zink und Quecksilber zur Reduction von Thonerde und deren Salzen (auch der Oxide von Magnesium, Natrium und Kalium) patentiren (Engl. Pat. 751/1854).

Nic. Basset behauptet im Engl. Pat. 266/1864, daß alle Metalloide und Metalle, welche das Chloraluminium zersetzen und dabei Chloride bilden, welche leichtflüssiger oder flüchtiger als das Chloraluminium oder dessen Doppelsalz mit Chlornatrium sind, die Reduction sowohl des Chloraluminiums als des Doppelsalzes bewerkstelligen können. Es können daher Arsen, Bor, Cyan, Zink, Antimon, Quecksilber, selbst Zinn, ferner die Amalgame von Zink, Antimon und Zinn als Reduktionsmittel dienen. Am besten eignen sich das Zink dazu wegen seiner Wohlfeilheit, seiner leichten Anwendbarkeit, seiner Flüchtigkeit und seiner Eigenschaft, sich leicht mit Aluminium zu legiren. Zink nimmt die Stelle des Aluminiums in dem Doppelsalz ein. Das austretende

Aluminium legirt sich mit dem überschüssigen Zink. Durch wiederholtes Schmelzen dieser Legirung mit dem Doppelsalz kann dieselbe mit Aluminium angereichert werden. Das Zink wird dann durch Destillation von dem Aluminium getrennt.

Im Großen soll die Operation folgendermaßen ausgeführt werden. Man bringt 3 Gewth. Chloraluminium-Chlornatrium zum Schmelzen und setzt nach dem Verdampfen der beigemengten Salzsäure 2 Gewth. geförntes Zink zu. Letzteres schmilzt rasch; beim Umrühren verdickt sich die Masse der Chloride und wird fest, während die entstandene Aluminium-Zink-Legirung flüssig bleibt. Die aus Chloraluminium, Chlornatrium und Chlorzink bestehende Salzmasse wird sodann in einen Tiegel oder Ofen gebracht und die bei der vorhergehenden Operation gewonnene Legirung hinzugefügt. Man erhitzt sodann allmählig bis zur stärksten Rothgluth, welche Temperatur eine Stunde lang unterhalten wird. Dann rührt man die geschmolzene Masse mit einem eisernen Stabe und sticht nach dem Erstarren das Metall ab. Man gewinnt so eine Legirung, welche aus etwa gleichen Theilen Aluminium und Zink besteht. Wird diese Legirung mit Aluminium-Natrium-Doppelsalz wiederum umgeschmolzen, so wird sie so angereichert, daß sie nur noch wenige Procent Zink enthält. Man befreit sie von diesen dadurch, daß man sie, unter Zusatz von etwas Flußspath, noch einmal mit dem Doppelsalz umschmilzt, wobei die Temperatur bis zur Weißgluth gesteigert wird, so daß die letzten Antheile Zink verdampft werden. Bei Anwendung reinen Zinks erhält man so reines Aluminium.

Diese Basset'sche Methode ist von Wedding¹⁾ geprüft und wird von ihm empfohlen. Nur erfordere das Verfahren wegen der hohen Temperatur viel Vorsicht. Auch Specht hat schon im Jahre 1860 das Chloraluminium durch Zink zerlegt und dies Verfahren als das für die Praxis geeignetste bezeichnet.

Wenn es möglich wäre, Thonerde ebenso wie Eisenoxyd durch Kohle zu reduciren, so würde damit eine hüttenmännische Gewinnung des „Silbers aus Thon“ ermöglicht sein. Es sind manche Versuche in dieser Richtung unternommen worden.

Nach Benzon's Engl. Pat. 2753/1858 wird zwar nicht Aluminium durch starkes Glühen von Thonerde mit Kohle gewonnen, wohl aber entstehen Aluminiumlegirungen, wenn Metalle oder deren Oxide zugegen sind, welche, wie Kupfer oder Eisen, in Bezug auf Aluminium elektropositiv sind.

Fleury²⁾ in Boston giebt an, reine Thonerde, nicht Aluminiummerze, wie Bauxit, Kaolin u., mit Kohlenstoff reducirt zu haben. Die Thonerde wird mit Theer, Harz, Petroleum oder dergl. zu einem Brei angemacht, welcher zu Kugeln oder Ballen geformt wird. Nach dem Trocknen werden diese Stücke in einer Retorte auf Kirschrothgluth erhitzt, indem Kohlenwasserstoffgas unter $1\frac{1}{2}$ bis 2 Atm. Druck hindurchgeleitet wird. Das reducirte Aluminium bleibt schwammförmig im Gemisch

¹⁾ Ann. Chem. 99, 255.

²⁾ Polyt. Journ. 140, 357.

¹⁾ Verhandl. d. B. zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preußen 1865, 51.

²⁾ Chem. News 1869, 162.

mit Kohle zurück. Die Masse wird mit Zink geschmolzen, und aus der entstandenen Aluminium-Zink-Legierung soll das Zink abdestillirt werden.

W. P. Thompson in Tranmere will nach dem Engl. P. 2101/1879 Aluminium (auch Natrium, Magnesium, Calcium etc.) mit Hülfe von Eisen allein oder in Verbindung mit Wasserstoff oder Kohle darstellen aus dem Chlorid. Die Operation soll in einem dem Bessemer-Convertor ähnlichen Apparate ausgeführt werden. Derselbe enthält zwei Abtheilungen. Nachdem in der einen Eisen oder eine Eisenlegierung geschmolzen ist, wird das Metall durch Drehen des Convertors in die andere Abtheilung geschafft. In diese münden zwei Röhren. Durch die eine wird Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff eingelassen, durch die andere Aluminiumchlorid oder -fluorid oder Aluminium-Natriumchlorid oder -fluorid in geschmolzenem oder dampfförmigem Zustande. Der Wasserstoff verbindet sich zunächst mit dem Chlor bzw. Fluor und überträgt diese Elemente auf das Eisen, so daß aus dem Converter Wasserstoff und Eisenchlorid entweichen, während Aluminium und Kohle zurückbleiben. Die Mischung von Eisen, Aluminium und Kohle wird dann in die andere Abtheilung geschafft, wo durch einen Luftstrom die Kohle verbrannt wird. Die Masse wird dann zurückgegossen, und der Reductionsproceß wird wiederholt. Wenn das Eisen fast aufgebraucht ist, wird Wasserstoff allein zur Reduction benutzt. Man erhält schließlich ein stark eisenhaltiges Aluminium. Auch Natrium soll auf diese Weise dargestellt werden, wobei die Mitwirkung des Wasserstoffs entbehrlich ist. Eisen, mit viel Kohle vermischt, wird mit Natrium im Converter erhitzt und das Natrium in einen anderen Raum destillirt. Hier kann dasselbe sofort zur Darstellung reinen Aluminiums benutzt werden, indem man unter Anschluß von Luft Aluminiumchlorid oder -fluorid eintreten läßt. Die Kammer ist mit einer Rührvorrichtung versehen und ebenso wie der Converter mit Thonerde oder einer Mischung von Thonerde, Kalk und Magnesia ausgekleidet.

Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die angegebenen Reactionen in der That stattfinden können. Denn angenommen, es bilde sich bei der starken Wärmezufuhr aus dem Aluminiumchlorid wirklich neben Aluminium Chlorwasserstoff, so müßte dieser Körper viel leichter durch das metallische Aluminium wieder zerlegt werden, als durch das metallische Eisen, denn bei der Bildung von Aluminiumchlorid wird bei weitem mehr Wärme frei (321,9 Calorien), als bei der Bildung von Eisenchlorid (192,06 Cal.).

Z. Morris in Uddingston hat ein Verfahren angegeben (D. R.-P. 22 150 und Engl. P. 1058/1882), nach welchem Aluminium durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Thonerde und Kohle in einer Kohlenwasserstoff-Atmosphäre erhalten werden soll, indem das dabei entstehende Kohlenoxyd die Reduction des Aluminiumoxyds bewirkt.

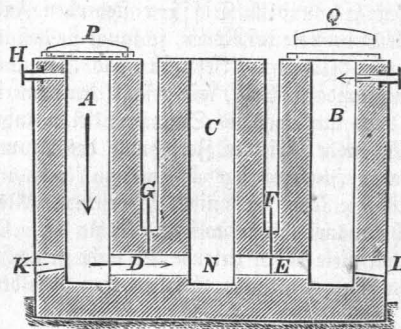
Auch diese Reaction ist aus thermochemischen Gründen höchst unwahrscheinlich, da zur Zerlegung eines Moleküls Aluminiumoxyd mehr Wärme verbraucht wird, als durch die Vereinigung dreier Moleküle Kohlenoxyd

mit Sauerstoff zu drei Molekülen Kohlenwasserstoff in Freiheit gesetzt wird.

Seymour und Brown in Newyork schlugen in dem Engl. P. 1639/1884 vor, ein Gemisch von natürlich vorkommenden Aluminiumverbindungen mit Zinkerzen, Kohle und einem Flußmittel in einer Retorte zu erhitzen. Es soll sich auf diese Weise eine Aluminium-Zink-Legierung bilden, aus welcher das Zink in hoher Temperatur entfernt werden kann. Empfohlen wird ein Gemisch von 60 Th. Kaolin, 60 Th. Galmei, 120 Th. eines Gemenges bituminöser Steinkohle und Holzkohle und 3 Th. Salz.

Riewerth in Hannover will Aluminium durch Erhitzen von Thonerde und schwefelsaurer Thonerde mit Soda, Kohle, Schwefel und Flußmitteln herstellen. Im D. R. P. 27 142 wird das Verfahren folgendermaßen beschrieben. Nachdem die Schachtöfen A und B (Fig. 134) mit Kohls gefüllt und bei abgehobenen Deckeln P und Q durch Einleitung von Gebläseluft mittelst der

Fig. 134.



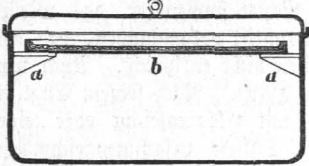
Düsen K und L hochwarm geblasen sind, wird der ebenfalls erhitzte Ofen C mit drei Schichten beschickt. Die erste besteht aus einem Gemisch von kohlenwasserstoffhaltigem Natrium, Kohle, Schwefel und Thonerde, die andere ist schwefelsaure Thonerde, die dritte ein Flußmittel (Chlorcalcium, Chlornatrium). Hierauf wird der Deckel P auf A geschlossen, Schieber G aufgezogen, Schieber F geschlossen und das Gebläse für A abgestellt. Durch H läßt man dann Wasserdampf nach A eintreten, welcher sich dort zerlegt. Der frei werdende Wasserstoff und das sich bildende Kohlenoxyd treten durch D nach C. In Folge der hohen Temperatur und durch die Reductiionsgase vor jeder Drydation geschützt, bilden sich durch die Einwirkung des Schwefels auf Kohle einerseits Schwefelkohlenstoff, andererseits durch Einwirkung des letzteren auf Thonerde und kohlenwasserstoffhaltiges Natrium die betreffenden Schwefelmetalle. Auf diese wirkt schwefelsaure Thonerde so ein, daß nach Verjagung der Schwefelsäure der schwefelsauren Thonerde schweflige Säure, Natrium und Aluminium resultiren. Da Natrium leicht flüchtig ist, so bleibt Aluminium zurück, welches durch N abgestochen wird. Werden die aus A kommenden Gase kalt, so schließt man Deckel Q und arbeitet nun in gleicher Weise mit dem Ofen B.

Nach Frislmuth (Ver. St. P. 282 622) läßt sich Aluminium erhalten, wenn Korund mit kohlenstoffhaltigen Stoffen geglüht und gleichzeitig Natriumdampf darüber geleitet wird. Nach einer anderen Angabe will

derfelbe fogar Thonerdedämpfe durch starkes Glühen von Bauxit oder Korund erzeugen, welche dann mit Natriumdämpfen zusammentreffen sollen. Das staubförmig abgefchiedene Aluminium wird unter Anwendung von Flußmitteln zusammengefchmolzen.

Auch Henne will nach dem D. R.-P. 32 644 Aluminiumoxyd, künstliches oder Schmirgel, mittelst Natriumdampfes reduciren, Fig. 135. Das Reductionsgefäß ist so

Fig. 135.



gestaltet, daß die Thonerde in demselben getrennt von den übrigen Substanzen gelagert ist. Das eiserne Gefäß wird daher bis zu den Ansetzungen *a a* mit der Mischung des betreffenden Alkalicarbonats und Kohle gefüllt. Auf die Ansetzungen wird der mit Chamotte gefütterte Teller *b* gesetzt, auf welchem die Thonerde liegt. Nachdem der Deckel aufgesetzt und zur Dichtung mit Lehm verstrichen ist, setzt man das Gefäß der Weißglühhitze aus. Die sich entwickelnden Kalium- oder Natriumdämpfe streichen durch den Zwischenraum, welcher zwischen dem Gefäß und dem Teller *b* bleibt, in die Höhe und reduciren die glühende Thonerde.

Footo erzeugt nach dem Engl. P. 4930/1883 in zwei verschiedenen Gefäßen einerseits Natriumdampf und andererseits eine flüchtige Aluminiumverbindung aus einem Thonerberz. Die Dämpfe beider Stoffe werden in einem dritten Gefäße gemischt, wo sie unter Bildung von Aluminium auf einander reagiren. Bauxit oder dergl. wird calcinirt, gepulvert und mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes an Chlornatrium und $\frac{1}{2}$ kohlehaltigem Material gemischt. Die Masse wird mit Wasser zu Stücken geformt, getrocknet und in einer mit Chlor gefüllten Retorte zur Rothgluth erhitzt. Hier entwickelt sich das Doppelschlorid von Aluminium und Natrium. E. A. Wilde hat im Engl. P. 3260/1878 vorgeschlagen, Mann mit Blei und einem Flußmittel zusammenzuschmelzen¹⁾.

Mit Ausnahme des Natriums haben die sonst zur Darstellung von Metallen im Allgemeinen geeigneten Reduktionsmittel in Bezug auf die Isolirung des Aluminiums aus seinem Oxyd oder Chlorid keinen Erfolg gewährt. Es hat dies seinen Grund in den einschlägigen thermochemischen Verhältnissen, die uns hier, wie bei so vielen anderen Reactionen, beachtenswerthe Fingerzeige gewähren.

Bei jeder Reaction, d. h. bei jeder Einwirkung zweier Körpersysteme auf einander zur Bildung eines neuen dritten Systems, wird entweder Wärme entwickelt oder verbraucht. Die Menge Wärme drückt man in Wärmeeinheiten oder Calorien²⁾ aus. Man kann also

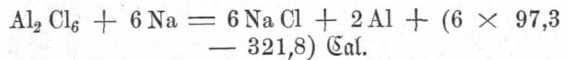
jede Reaction durch die allgemeine Formel ausdrücken:
 $A + B = C \pm n \text{ Cal.}$

Wenn *n* positiv ist, so findet eine exothermische Reaction statt, für welche also das Freiwerden von Wärme charakteristisch ist. Eine solche tritt entweder bei einfacher Berührung der Körper *A* und *B* ein, oder nachdem durch Aufwand eines gewissen Betrages an Arbeit, durch Wärme z. B., die Reaction an einem Punkte des Stoffgemisches eingeleitet worden ist.

Wenn *n* negativ ist, so hat man es mit einer endothermischen Reaction, d. h. einer solchen, bei welcher Wärme verbraucht wird, zu thun. Man muß den auf einander wirkenden Körpersystemen *A* und *B* noch *n* Calorien in Form von Wärme oder deren Aequivalent an mechanischer Arbeit, Electricität u. s. w. hinzufügen, damit *C* sich bilden könne. Die exothermische Reaction vollzieht sich von selbst, nachdem sie durch Einwirkung des Hilfsagens an einem Punkte eingeleitet ist; bei der endothermischen Reaction muß das Hilfsagens einwirken in dem Maße als das Körpersystem *C* sich bildet.

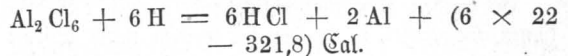
Wenn durch Zersetzung eines Körpersystems eine neue chemische Verbindung sich bildet, so ist die Reaction exothermisch, sofern die Bildungswärme der entstehenden Verbindung größer ist, als diejenige der sich zersetzenden. Bei der endothermischen Zersetzung ist das Umgekehrte der Fall. Eine solche kann nur unter Mitwirkung einer fremden Energie stattfinden, welche die Differenz an Wärmemenge liefert.

Bei der thermochemischen Prüfung der verschiedenen Verfahren zur Darstellung des Aluminiums aus seinen Verbindungen ergibt sich nun, daß die Zersetzung des Chlorids durch Natrium eine stark exothermische Reaction ist. Denn es ist



Es werden also 262 Calorien frei. Deshalb findet die Reaction, nachdem sie einmal eingeleitet ist, mit großer Lebhaftigkeit, explosionsartig, statt.

Die Reduction des Aluminiumchlorids durch Wasserstoff ist dagegen endothermisch, und zwar in solchem Grade, daß sie als unausführbar anzusehen ist. Denn man hat:



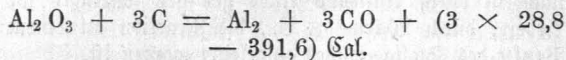
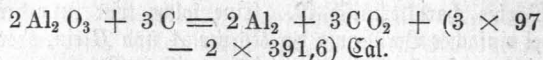
d. h. es würde zur Ermöglichung dieser Reaction eine Zufuhr von 189,8 Calorien für die durch die Formel ausgedrückten Gewichtsmengen erforderlich sein.

peratur um einen Grad C. zu erhöhen. Um nicht genöthigt zu sein, mit zu großen Zahlen zu operiren, ist in folgendem, nach Berthelot's Vorgang, von den sogenannten großen Calorien Gebrauch gemacht. Diese bezeichnen diejenige Menge von Wärme, welche man der tausendfachen Gewichtseinheit Wasser zuführen muß, um diese um 1° C. zu erwärmen, während die Masse der in Reaction tretenden Stoffe in einzelnen Gewichtseinheiten ausgedrückt wird. Z. B. bei der Vereinigung von 1 At. oder 23 g Natrium mit 1 At. oder 35,5 g Chlor zu 58,5 g Chlornatrium wird eine Wärmemenge von 97,3 Cal. frei, oder so viel Wärme, wie erforderlich ist, um 97,3 kg Wasser um 1° C. zu erwärmen.

¹⁾ Polyt. Journ. 231, 480.

²⁾ Eine Calorie ist diejenige Menge Wärme, die man der Gewichtseinheit Wasser zuführen muß, um seine Tem-

Dieselben Erwägungen lassen die oft versuchte Reduction der Thonerde durch das am häufigsten angewandte metallurgische Reduktionsmittel, den Kohlenstoff, als nahezu unmöglich erscheinen:



Wenn also bei der Reaction Kohlenäure gebildet wird, so sind $783,2 - 291 = 492,2$ Calorien erforderlich, wenn Kohlenoxyd entsteht, $391,6 - 86,4 = 305,2$ Cal.

Die als Bildungswärme des Aluminiumoxyds gesetzte Zahl 391,6 Cal. ist allerdings die für Aluminiumoxydhydrat, allein nach Analogie anderer Metalloxyde ist die Hydratationswärme nur sehr gering, so daß die Richtigkeit der obigen Gleichungen wegen dieses Umstandes nicht erschüttert wird.

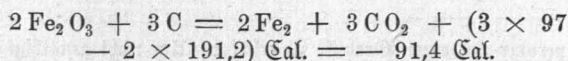
Man darf nun freilich nicht glauben, daß die Bildungswärme der Kohlenäure in diesen Reactionen genau die Grenze darstellt, oberhalb welcher die Reaction ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie stattfinden kann, während unterhalb derselben das Umgekehrte der Fall ist.

Bleioxyd wird z. B. bei mäßiger Rothgluth durch Kohle reducirt, obgleich die Reaction endothermisch ist:

$$2\text{PbO} + \text{C} = \text{CO}_2 + \text{Pb} + (97 - 2 \times 51) \text{ Cal.} = -5 \text{ Cal.}$$

Diese geringe Menge Wärme braucht nicht oder nicht gänzlich von außen geliefert worden zu sein, denn es ist hier, wie bei allen diesen Gleichungen, zu berücksichtigen, daß auf der linken Seite der Kohlenstoff in festem, auf der rechten Seite als Kohlenäure in gasförmigem Zustande vorhanden ist. Wir kennen aber nicht die Verdampfungswärme des Kohlenstoffs und können dieselbe nicht in Rechnung ziehen. Angenommen, dieselbe betrage mehr als 5 Cal., so würde die obige Zerlegung exothermisch sein. Bei so großen Zahlen, wie sie sich bei der Reduction der Thonerde durch Kohle ergeben, braucht dieser Umstand jedenfalls nicht berücksichtigt zu werden.

Es werden aber thatsächlich endothermische Reductionen ausgeführt, in welchen bei weitem mehr Wärme absorbiert wird, als bei der eben erwähnten Reduction des Bleioxyds. Eine solche ist die Eisengewinnung aus den Eisenoxyden im Hochofen. Nehmen wir Eisenoxyd an, so ergibt sich:



Nun, im Hochofenproceß ist die Reduction des Eisenoxyds nur unter Anwendung sehr hoher Temperaturgrade ausführbar; es müssen für die Reaction große Wärmemengen verfügbar sein. Die obige Anzahl Calorien wird vielleicht noch herabgemindert durch die Wärme, welche in Folge der Verbindung des Kohlenstoffs mit und in dem Eisen frei wird. Immerhin bemerkt man, daß der Bedarf an Wärme in dieser Reaction (91,4 Cal.) bei weitem nicht heranreicht an die Wärme-

menge (492,2 Cal.), welche die analoge Reduction der Thonerde verlangen würde. Aus alledem geht hervor, daß die directe hüttenmännische Gewinnung von Aluminium aus einem Oxyd als unmöglich anzusehen ist. Nur dann ließe sich auf diesem Wege vielleicht etwas erreichen, wenn zugleich und im Gemisch mit Thonerde und Kohlenstoff eine exothermische Reaction ausgeführt werden könnte, bei welcher eine große Menge Wärme entwickelt wird.

Weldon, welcher ähnliche Betrachtungen angestellt hat¹⁾, hat nichtsdestoweniger das Metall Mangan als Reduktionsmittel vorgeschlagen, was den oben entwickelten Sägen nicht entspricht. Auch nimmt er Natrium noch zu Hülfe. Nach seinem Engl. P. 92/1883 soll Kryolith mit Chlorcalcium oder einem anderen Chloride oder Sulfide zusammengeschnitten und das erhaltene Aluminiumchlorid durch Mangan, welchem Natrium zugesetzt werden kann, reducirt werden.

Man hat weiter andere Aluminiumverbindungen zu Metall zu reduciren versucht.

Petitjean zerlegt nach dem Engl. P. 2133/1857 Schwefelaluminium im glühenden Zustande durch Kohlenwasserstoff. Das Schwefelaluminium wird nach einer von Fremy entdeckten Methode dargestellt, indem man Thonerde zum Glühen erhitzt und so lange Schwefelkohlenstoffdämpfe darüber leitet, bis die Thonerde in geschmolzenes Schwefelaluminium verwandelt ist. Der Sauerstoff der Thonerde verbindet sich dabei mit dem Kohlenstoff zu Kohlenäure, während der Schwefel von dem Aluminium gebunden wird. Oder anstatt auf diese Weise Schwefelaluminium darzustellen, kann man auch ein Doppelsulfid erzeugen, indem man Thonerde mit ein wenig Theer oder Terpentin gemengt in einen mit Kohle gefütterten Tiegel giebt, sie darin stark erhitzt, dann mit einem aus kohlensaurem Natrium oder Kalium und Schwefel bestehenden Pulver mischt und endlich eine Zeit lang zum heftigen Glühen erhitzt. Das so bereitete Sulfid oder Doppelsulfid wird zur Gewinnung des Aluminiums gemahlen und dann in einen Tiegel von der Gestalt einer Röhre gebracht, durch dessen Boden man einen Strom Kohlenwasserstoffgas leitet, oder man läßt in den Tiegel an dessen Boden etwas festen oder flüssigen Kohlenwasserstoff gelangen, welcher das Aluminium aus seiner Verbindung mit Schwefel abscheidet. Man kann das Aluminium aus diesen Verbindungen aber auch dadurch erhalten, daß man dieselben mit Eisenfeile (oder einem sonstigen geeigneten gepulverten Metall) vermengt und das Gemenge schmilzt, oder indem man statt des Kohlenwasserstoffgas Metalldämpfe in den Tiegel leitet.

Numenge in Paris beschreibt im Engl. P. 461/1858 das folgende Verfahren:

Man vermischt das Schwefelaluminium mit wasserfreier schwefelsaurer Thonerde in solchem Verhältniß, daß der in derselben enthaltene Sauerstoff gerade ausreicht, um mit dem ganzen vorhandenen Schwefel schweflige Säure zu bilden: $\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_4 = 4\text{Al} + 6\text{SO}_2$.

¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1883, 368.

Die Mischung wird dann in einer reducirend wirkenden Atmosphäre zum starken Glühen erhitzt, wobei schwefelige Säure entweicht und Aluminium zurückbleibt. Durch Umrühren der Masse wird diese Wirkung befördert. Das erhaltene Aluminium kann in ähnlicher Weise, wie es beim Puddeln des Eisens üblich ist, behandelt und dann entweder gewalzt oder gehämmert werden.

Oder: das Schwefelaluminium wird in einer sauerstofffreien Atmosphäre zum Rothglühen erhitzt und dann trockenes Wasserstoffgas (oder das durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle erzeugte Gemenge von Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas) darüber geleitet. Sollte hierbei eine niedrigere Schwefelungsstufe entstehen, so sucht man das Aluminium durch eine Art Saigerung daraus abzuschneiden.

Corbelli in Florenz hat folgende Methode angegeben (Engl. P.).

100 g Thon, welcher durch Schlämmen von fremdartigen Theilen befreit und sodann gut getrocknet wurde, wird mit etwa dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäure oder ganz concentrirter Salzsäure behandelt, indem man die Mischung zuletzt in einem Tiegel bis zu 450 bis 500° erhitzt. Die so erhaltene Masse wird mit 200 g wasserfreiem Blutlaugensalz und 150 g Kochsalz vermischt und diese Mischung in einem Tiegel zum Weißglühen erhitzt. Nach dem Erkalten findet man das reducirte Aluminium am Boden des Tiegels angesammelt.

Nach Versuchen von Deville gelingt die Reduction nach dieser Methode nicht.

Sir F. Ch. Knowles hat im Engl. P. 1742 (1857) vorgeschlagen, Aluminiumchlorid im dampfförmigen Zustande über die geschmolzenen Cyanide des Kaliums und Natriums zu leiten, wobei unter Bildung von Chlorkalium, bezw. Chlornatrium Aluminium reducirt wird. Zur Bildung der Cyanmetalle soll Pottasche, bezw. Soda, mit Kohle stark erhitzt werden, während in die glühende Retorte stickstoffreiche Hochofengase geleitet werden. Der Dampf des Cyanmetalls kann auch direct mit Aluminiumchloriddampf in Berührung gebracht werden.

Lauterborn in Langenbrücken will nach dem D. R. P. 14 495/1880 Schwefelaluminium durch Eisen reduciren. Der Erfinder meint, Kryolith lasse sich durch Kochen mit Wasser in Fluoraluminium und eine Lösung von Fluornatrium zerlegen. Jenes soll durch Glühen mit Schwefelcalcium, welches durch Reduction von Gyps oder Glühen von Kalk, Schwefel und Kohle gewonnen wird, in Schwefelaluminium umgewandelt werden. Dieses soll dann im Tiegel durch Eisen zerlegt werden.

Später giebt Lauterborn im D. R. P. 32 126/1885 ein Verfahren an, um schwefelreiches Aluminium mittelst Antimon und Kohle zu zerlegen. 100 Th. trockenes schwefelreiches Aluminium, 50 Kohle und 72 Antimon sollen gemischt und nach Zuschlag von Fluosphath und kohlen-saurem Natrium geschmolzen werden. Dabei bildet sich Schwefelantimon (event. Natriumsulfantimoniat), Aluminium und Kohlenoxyd. Ersteres als der specifisch schwerere Körper setzt sich auf dem Boden des Tiegels ab.

Niewerth in Hannover mischt nach dem D. R. P. 26 182/1882 Ferro-silicium mit Fluoraluminium in äquivalenten Verhältnissen und setzt das Gemisch der Schmelzhitze aus. Es zerlegt sich dann die Beschickung in flüchtiges Fluorsilicium, Eisen und Aluminium, welche letzteren beiden Körper mit einander eine Legirung bilden. Diese wird zweckmäßig in die werthvollere Aluminium-Kupfer-Legirung umgewandelt, indem man dieselbe einfach mit Kupfer zusammenschmilzt. Das Eisen hält dabei nur sehr wenig Aluminium zurück. Beide Körper bilden getrennte Schichten. Statt Fluoraluminium kann man auch Chloraluminium verwenden, wobei sich dann Chlor-silicium bildet. Durch Einwirkung reinen Siliciums auf Fluor- oder Chloraluminium will Niewerth reines Aluminium darstellen.

Während alle diese Verfahren, das Aluminium auf chemischem Wege aus seinen Verbindungen abzuschneiden, sich als unmöglich, oder sehr schwierig, oder sehr kostspielig erweisen, bietet sich viel mehr Aussicht auf Erfolg, wenn man die zur Trennung der Verbindungen erforderliche Energie in der Form von Electricität aufwendet. Die elektrolytische Darstellung des Aluminiums ist schon frühzeitig ausgeführt worden, aber erst seitdem man mit Hilfe der verbesserten dynamoelektrischen Maschinen Electricität billig im Großen erzeugen kann, ist die technische Gewinnung des Aluminiums und anderer leichter und schwerer Metalle ermöglicht.

Davy hatte freilich bei der Electrolyse wässriger Aluminiumsalzlösungen kein Metall erhalten (1807). Bunjen behandelte 1852 mit besserem Erfolge geschmolzenes Aluminium-Natriumchlorid (Schmelzpunkt 200°) mit dem elektrischen Strome. Das Doppelchlorid wurde in einem Tiegel erhitzt, welcher durch eine fast bis zum Boden reichende Scheidewand in zwei Abtheilungen getheilt war. In jede derselben tauchte ein Kohlepol einer Batterie von zehn Kohlen-Zink-Elementen. Die positive Elektrode war glatt, die negative spatelförmig und mit tiefen Einschnitten versehen, so daß in diesen das geschmolzene Metall sich ablagern konnte. Beide Pole ragen bei diesem Apparate durch den Deckel des Tiegels. Der mit dem geschmolzenen Doppelchlorid gefüllte Tiegel wird in einem Ofen rothglühend erhalten und dann die Verbindung mit der Batterie hergestellt. Das Aluminium scheidet sich zunächst pulverförmig ab. Um es zusammenzuschmelzen, trägt man noch Kochsalz in den Tiegel und steigert die Temperatur bis auf Silberschmelzhitze. Nach dem Erkalten kann man die Metallkugeln von der Salzmasse trennen, indem man letztere in Wasser auflöst.

Saint Claire-Deville beschreibt 1854 die elektrolytische Zerlegung des geschmolzenen Doppelchlorids folgendermaßen:

Zur Vereitung des Aluminiumbades vermischt man 2 Th. Chloraluminium mit 1 Th. wasserfreiem Kochsalz in einer Porcellanschale und erhitzt auf 200°, wobei die Verbindung unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Man erhält dabei ein sehr flüssiges Liquidum, welches bei 200° nicht flüchtig ist. Die Flüssigkeit bringt man in einen glasirten Porcellantiegel, den man auf einer Temperatur von 200° erhält. Als negative Elektrode dient ein Platinblech, auf welchem sich das

Aluminium, mit etwas Kochsalz, als grauer Ueberzug abgelagert. Die positive Elektrode ist eine Spitze von compacter Kohle, die von dem Platinblech durch eine poröse, ebenfalls mit geschmolzenem Doppelsalz gefüllte Zelle getrennt ist. An der Kohlenspitze entweicht Chlor, außerdem scheidet sich Chloraluminium daran ab. Um letzteres nicht zu verlieren, fügt man von Zeit zu Zeit etwas Chlornatrium zu dem Inhalt der porösen Zelle. Die Zersetzung des Doppelsalzes gelingt schon durch zwei Elemente. Sobald sich auf dem Platinblech eine gewisse Menge des metallhaltigen Niederschlages abgesetzt hat, nimmt man das Blech heraus, läßt erkalten, entfernt die Salzkruste und bringt es von Neuem in den Apparat. Die Salzmasse wird in einem Porcellantiegel geschmolzen, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, wobei das Salz sich löst und pulverförmiges Aluminium gewonnen wird. Das letztere vereinigt man durch wiederholte Schmelzungen unter Zusatz des Doppelsalzes zu einem Regulus.

Thomas und Tilloy versuchten im Jahre 1855 wiederum Thonerdesalzlösungen durch den galvanischen Strom zu zersetzen (Engl. P. 2756/1855). Als elektrolytische Flüssigkeit sollte eine Lösung von Alaun und Cyanalium angewendet werden. Jedoch sollte dies Verfahren wesentlich zur Herstellung von Aluminiumlegierungen mit Silber oder Kupfer dienen, indem die positive Elektrode aus einem dieser Metalle bestand.

In ähnlicher Weise wollten Taylor (Engl. P. 1991/1855) und Coulson (Engl. P. 2075/1857) Metalle mit Aluminium auf galvanischem Wege überziehen.

Corbelli löst äquivalente Mengen von Alaun oder schwefelsaurer Thonerde einerseits und von Chlorcalcium oder Chlornatrium andererseits in Wasser, mischt die Lösungen, filtrirt und bringt das Filtrat in nichtleitende Gefäße, in welchen sich Quecksilber befindet. Durch die Lösung werden schwache elektrische Ströme geleitet, indem eine Eisenelektrode in das Quecksilber, eine Zinkplatte in die Lösung taucht. Das Aluminium lagert sich angeblich als schwarzes Pulver auf dem Zink ab, während das bei der Elektrolyse frei werdende Chlor sogleich von dem Quecksilber zur Bildung von Quecksilberchlorür in Anspruch genommen werden soll. (Engl. P. 507/1858.)

Auch Le Chatellier will das geschmolzene Doppelsalz durch den galvanischen Strom zersetzen (Engl. P. 1214/1861). Das Aluminium soll hier zum Ueberziehen eines Metalls dienen, welches die negative Elektrode bildet. Als Neuerung tritt hierbei auf, daß die positive Elektrode aus einem Gemisch von Kohle und Thonerde geformt ist. Das entwickelte Chlor soll unter diesen Umständen Aluminiumchlorid bilden, so daß das elektrolytische Bad in ursprünglicher Stärke erhalten bleibt. Damit keine Kohlenstückchen in das Bad fallen, befindet die Elektrode sich in einer porösen Thonzelle.

Monckton glaubt, durch Anwendung eines elektrischen Stromes im Reductionsofen während der Verbrennung des Brennmaterials die Temperatur so steigern zu können, daß Thonerde durch Kohlenstoff zu Aluminium reducirt werde (Engl. P. 264/1862).

Gauduin¹⁾ will eine Schmelze von Kryolith und Kochsalz durch den galvanischen Strom zersetzen.

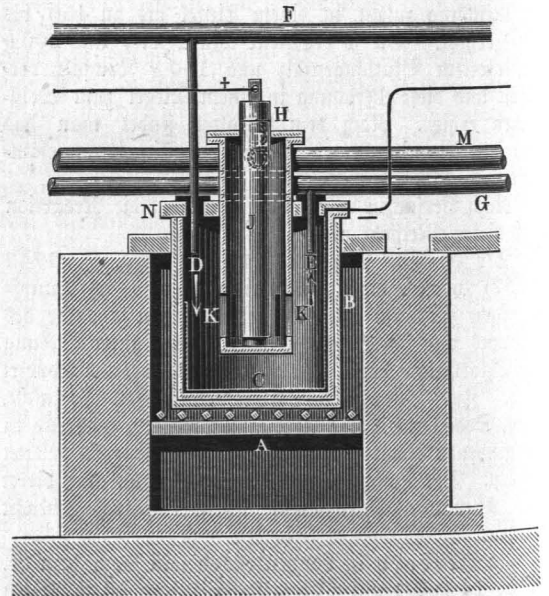
Alle diese Verfahren haben wenig Aussicht auf Erfolg, da die Kosten der durch galvanische Elemente erzeugten Electricität zu sehr ins Gewicht fallen. Anders gestaltet sich die technische Ausführbarkeit, seitdem durch die Erfindungen von Paccinotti, W. Siemens, Gramme und Anderen die dynamoelektrischen Maschinen Eingang in die chemische Industrie, speciell die Metallurgie, gefunden haben.

Berthaut wendet nach dem Engl. P. 4087/1879 dieses Hilfsmittel an, während das Verfahren sich sonst nicht von dem oben erwähnten Le Chatellier's unterscheidet, also namentlich eine aus Kohle und Thonerde gepreßte Platte als Anode benutzt wird.

R. Gräzel in Hannover hat folgende Einrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium (und Magnesium) angegeben (D. R. P. 26 962/1883).

In einem Ofen *A* (Fig. 136) sind, je nach der Stärke der Dynamomaschine, zwei bis fünf Schmelzgefäße *B*,

Fig. 136.



jedes in einem besonderen Feuerherde, angeordnet. Dieselben sind aus Metall, z. B. Gußstahl, hergestellt und bilden zugleich die negative Elektrode. Die positive Kohlenelektrode *J* ist von einem Isolirmantel *K* umgeben. Derselbe besitzt unten an der Seite bei *K* oder im Boden Oeffnungen, so daß die Schmelze, Aluminiumchlorid, ungehinderten Zutritt zu der Kohlenelektrode hat. Durch die Röhren *F* und *D* wird ein reducirendes Gas eingeleitet, welches durch *E* und *G* wieder entweicht. Diese reducirende Atmosphäre ist deshalb wichtig, um das in der Schmelze emporsteigende Metall vor Verbrennung zu schützen. Das an der positiven Kohle *J* entweichende Chlor wird durch das Rohr *LM* abgeleitet. Um die elektrische Spannung innerhalb des Apparates

¹⁾ Mon. scient. 1869, 62.

zu vermindern und um das sich erschöpfende Schmelzbad an Metallchlorid (bzw. -fluorid) wieder anzureichern, sind im Einsatze *C* neben der Kohlenelektrode und völlig unabhängig von derselben Platten oder Stangen eingesetzt, welche aus einer äquivalenten Menge von Kohle und Thonerde (bzw. Magnesia) bestehen. Statt das Gefäß *B* selbst als negative Elektrode zu benutzen, kann man dasselbe auch aus nicht leitendem Material, Thon oder dergleichen, wählen und eine metallische Elektrode, z. B. eine solche aus Aluminium, einsetzen.

Die Anwendung der Platten aus Thonerde und Kohle, die nur wirksam sein können, wenn sie Elektroden bilden, ist nach F. Fischer unpraktisch, da der elektrische Widerstand derselben zu groß ist; auch das Mit-einpresse von Kupferspänen, Tränken mit Quecksilber u. s. w. hat in dieser Beziehung kein besseres Resultat ergeben. Auch sollen an der Anode je nach der Stromdichtigkeit erhebliche Mengen von Chloraluminium entstehen¹⁾.

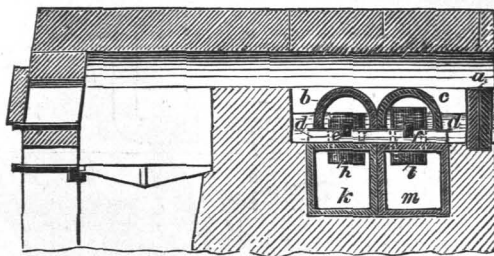
Dies Verfahren wird im Großen ausgeführt, z. B. in der Schering'schen chemischen Fabrik zu Berlin und in der Aluminium- und Magnesiumfabrik zu Hemelingen bei Bremen. Allerdings ist der Erfolg noch nicht völlig befriedigend, aber die Schwierigkeiten, die sich gezeigt haben, werden ohne Zweifel überwunden werden können. Zum Theil liegen dieselben in der Polarisation der Kathode, wodurch die Stromstärke sehr beeinträchtigt wird. Durch Anwendung geeigneter depolarisirender Substanzen wird sich dieser Mißstand beseitigen lassen. Auch wird eine passende Benützung des elektrolytisch entwickelten Chlors (zur Herstellung von Chlorfalk oder Chloraten) die Kosten des Verfahrens herabmindern. Wichtig ist die Herstellung einer geeigneten Schlacke, welche das Zusammenschmelzen des Aluminiums gestattet. Ferner ist das auf diese Weise erhaltene Aluminium ziemlich unrein. Es kann aus Eisengefäßen Eisen, aus Thongefäßen Silicium aufnehmen. Vielleicht lassen sich Gefäße aus Kalk oder Magnesia anwenden, wodurch ein reineres Product erzielt werden würde.

Einen ziemlich einfachen und continuirliche Arbeit gestattenden Ofen zur elektrolytischen Zersetzung von Chloraluminium (und Chlormagnesium) haben J. Dm-holt und die Firma Böttiger und Seidler in Gößnitz construirt. (D. R. P. 34 728.)

Ein Flammofen (Fig. 137) ist durch Scheidewände *a* in von einander isolirte Abtheilungen getheilt. In jeder dieser Abtheilungen sind je zwei feuerfeste, nicht leitende Halbbretorten *b* und *c* horizontal und parallel derartig auf Unterlagen *d* aus feuerfestem Material neben einander gestellt, daß die Halbbretorten durch einen geringen Zwischenraum von der Sohle des Herdes getrennt sind. Die mit *b* bezeichneten Halbbretorten dienen zur Aufnahme der negativen Elektroden *e*, während die Halbbretorten *c* die positiven Elektroden *f* aufnehmen. Die zu zersetzende Halogenverbindung befindet sich geschmolzen auf dem Herde des Flammofens in solcher Höhe, daß die in der Regel aus Kohle bestehenden Elektroden vollständig davon bedeckt sind. Die Stellen der Elektroden,

welche sich zwischen der Stirnwand der Halbbretorten und dem Mauerwerk des Ofens befinden, sind mit isolirendem Chamottmaterial umkleidet. Das an den negativen Elektroden sich abscheidende Metall und die an den positiven Elektroden frei werdenden Halogen-gase sammeln

Fig. 137.



sich in den entsprechenden Halbbretorten an, wo sie von den Feuergasen durch den hydraulischen Verschluß der Schmelze abgeschlossen sind. Das abgeschiedene Metall gelangt durch Rohrstücke *h* in die auswechselbaren, mit indifferenten Gasen gefüllten Kammern *k*. Das Halogen wird durch das oben über die Schmelze hinausragende Rohr *l* nach *m* geleitet und von dort mittelst Rohrleitung entfernt (D. R. P. 34 728).

Nach J. Braun in Berlin wird eine Auflösung von 1,03 bis 1,07 spec. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur durch den elektrischen Strom unter Anwendung einer unlöslichen Anode zerlegt. Die dabei frei werdende Schwefelsäure soll durch allmäligen Zusatz von Alkali neutralisirt werden, nachdem zur Vermeidung der Fällung von Thonerde eine nicht flüchtige organische Säure, z. B. Weinsäure, in die Lösung gebracht worden ist. Die Stromstärke ist so zu bemessen, daß bei einem Bade von 1 bis 20 Liter zwei etwa 20 cm hohe Bunsenelemente verwendet werden (D. R. P. 28 760, 1883). Wie schon bemerkt, hat man bislang bei der elektrolytischen Zerlegung von Thonerdesalzlösungen kein Aluminium erhalten.

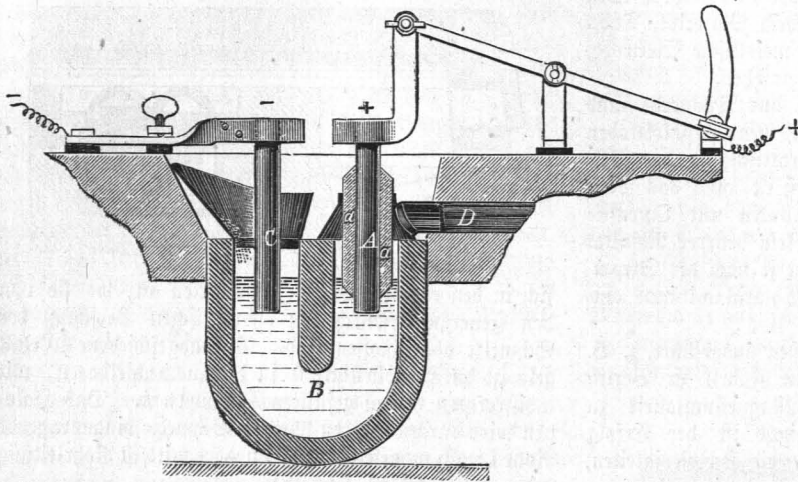
Lossier will aus natürlichen Thonerdesilicaten das Aluminium auf elektrolytischem Wege gewinnen (D. R. P. 31 089). Das elektrolytische Bad ist aus reinem Fluoraluminium oder aus einem Gemisch von Fluoraluminium und Chloriden der Alkalien zusammengesetzt und wird in einem U-förmigen Tiegel *B* (Fig. 138, a. f. S.) oder Ofen in Fluß gehalten. Die Elektroden, welche aus Preßkohle oder gewöhnlichen Kohls geformt sind, werden, wie in der dargestellten Weise, in die Zersetzungszellen des Tiegels eingelassen. Die Anode *A* ist auf ihrer ganzen Länge mit Aluminiumsilicat *a* bedeckt, welches, in Tiegelform aufgelegt, gut ausgetrocknet worden ist. Unter dem Einfluß des Stromes einer dynamo-elektrischen Maschine wird das Fluoraluminium zerlegt; das Aluminium scheidet sich in geschmolzenem Zustande an der Kathode *C* ab, und da es leichter als die das Bad bildende Flüssigkeit ist, bleibt es an der Oberfläche. Das Fluor wird am positiven Pol frei und verbindet sich daselbst mit dem vorhandenen Aluminiumsilicat und der Kohle und bildet so einerseits Fluoraluminium, welches im Bade bleibt, und andererseits entweichen Siliciumfluorid und Kohlenoxyd durch den Canal *D*.

¹⁾ Jahrbes. d. chem. Technol. 1884, 1319.

E. und A. Cowles benutzen die Electricität in indirecter Weise, um Thonerde mittelst Kohle zu reduciren. Sie verwenden dazu gewissermaßen einen elektrischen Hochofen. Die Thonerdeerze werden in zer kleinertem Zustande mit Kohlenpulver innig gemischt,

wird sodann unter Luftabschluß der von einer Dynamomaschine erzeugte Strom geleitet, der die Kohlenstückchen bis zur Weißgluth bringt, so daß die Erze reducirt werden. Das Metall enthält allerdings viel Kohle, sowohl mechanisch beigemengt, als auch in chemischer

Fig. 138.



Verbindung. Wenn aber das Aluminiumoxyd in Gegenwart von Zinn, Kupfer, Mangan u. dgl. reducirt wird, so wird nur sehr wenig Kohlenstoff aufgenommen, und es entstehen Aluminiumlegirungen. Das legirende Metall kann durch Amalgamation oder auf andere Weise abgetrennt werden, wobei das Aluminium als amorphes Pulver zurückbleibt (D. R. P. 33 672; Engl. P. 6994 und 9781/1884; Ver. St. P. 324 659).

Die zur Ausübung dieses Verfahrens gebildete Cowles-Compagny in Newyork ist vorzugsweise mit der Production von Aluminiumbronze, Aluminiumsilber und Siliciumbronze beschäftigt; sie ver-

welche Mischung man in passende Retorten oder in einen Schachtlofen bringt. Die Retorten sind in einem schlechten Wärmeleiter eingebettet. Die Kohle ist solche, wie sie zur elektrischen Beleuchtung verwendet wird; sie soll das Erz völlig umgeben. Durch die ganze Masse

mag täglich 80 Pfund Aluminiumbronze mit einem Gehalt von 10 Proc. Aluminium zu erzeugen. Weitere Ausdehnung des Werkes soll eine tägliche Production von 1 t Aluminiumbronze ermöglichen. Der Preis stellt sich zur Zeit auf annähernd 9 Doll. pro Pfund Aluminium¹⁾.

Analysen von käuflichem Aluminium.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Aluminium	88,35	92,969	96,253	92,00	92,5	96,16	94,7	—	—	97,20
Silicium	2,87	2,149	0,454	0,45	0,7	0,47	3,7	0,04	0,12	0,25
Eisen	2,40	4,882	3,293	7,55	6,8	3,37	1,6	1,67	2,20	2,40
Kupfer	6,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Blei	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Natrium	—	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	Spur

1. Pariser, nach Salvétat. 2. Pariser. 3. Berliner, nach Mallet. 4. Pariser, im Haag verarbeitet. 5. und 6. Pariser, nach Dumas. 7. Von Bonn bezogen, nach Kraut. 8. und 9. von Morin u. Comp. zu Rautere (1862), nach Kraut. 10. Eben-

daher nach Sauerwein. Nach Kammelsberg ist das Silicium, welches sich meistens im Aluminium findet, theils in Verbindung mit dem Aluminium und verwandelt sich dann bei der Behandlung mit Salzsäure in Kieselsäure, welche gelöst bleibt, und in entweichendes Siliciumwasserstoffgas; ein anderer Theil ist wie der Graphit im Eisen dem Aluminium beigemengt, dieser bleibt beim Lösen in Säure als schwarze, beim Glühen an der Luft sich nicht oxydirende Masse zurück. Zwei Proben von aus Kryolith mit Natrium im Porcellantiegel reducirtem Aluminium gaben bei der Analyse:

	I.	II.
Unlösliches Silicium	9,55	1,85 Proc.
Silicium gelöst	0,17	0,12 "
Silicium im Wasserstoffgas	0,74	0,58 "

Verarbeitung des Aluminiums. Das Metall läßt sich leicht zu Blech auswalzen, zu Draht ziehen und zur dünnsten Folie ausschlagen.

Zum Löthen bedarf man nach Mourey in Paris je nach den zu verbindenden Gegenständen fünf verschiedener Lothe, die aus Legirungen von Aluminium mit Kupfer und Zink in verschiedenen Verhältnissen bestehen. Diese haben folgende Zusammensetzung:

Nr. 1.	80	Gewichtstheile Zink,
	8	" Kupfer,
	12	" Aluminium.
Nr. 2.	85	" Zink,
	6	" Kupfer,
	9	" Aluminium.
Nr. 3.	88	" Zink,
	5	" Kupfer,
	7	" Aluminium.
Nr. 4.	90	" Zink,
	4	" Kupfer,
	6	" Aluminium.
Nr. 5.	94	" Zink,
	2	" Kupfer,
	4	" Aluminium.

¹⁾ Berg- u. H.-Z. 44, 561 und 45, 8.

Um die Lothe darzustellen, wirft man zuerst das Kupfer in den Tiegel. Ist dies geschmolzen, so wird das Aluminium, und zwar in 3 bis 4 Portionen getheilt, zugelegt, um dadurch die geschmolzene Masse im Tiegel etwas abzukühlen. Wenn die beiden Metalle geschmolzen sind, rührt man die Masse mit einem kleinen Eisenstäbchen um und trägt endlich die erforderliche Menge möglichst reines, eisenfreies Zink ein, welches sehr rasch schmilzt. Man rührt darauf die Legirung nochmals schnell mit einem Eisenstäbchen um, bringt gleichzeitig etwas Fett oder Benzin (Steinkohlentheeröl) in den Tiegel, um dadurch den Zutritt der Luft und die Oxydation des Zinks zu verhüten, und gießt endlich die ganze Masse in eine ebenfalls mit etwas Benzin ausgefrischene Stangenform aus. Nach dem Zusatz des Zinks muß die Operation sehr rasch zu Ende gebracht werden, weil sonst das Zink verdampfen und verbrennen würde. Sobald das Zink geschmolzen ist, nimmt man den Tiegel aus dem Ofen.

Die einzelnen Metallstücke, welche zusammengelöthet werden sollen, werden zuvörderst wohl gereinigt, dann an den Verbindungsstellen mit einer feinen Feile etwas rau gemacht und mit dem passenden Loth, welches zur Größe von Hirsekörnern zerkleinert ist, versehen. Den Gegenstand legt man auf erwärmte Holzkohlen und bewirkt die Schmelzung des Loths durch die Gebläseflamme. Während der Schmelzung streicht man das Loth mit einem kleinen Kolben von reinem Aluminium aus und sucht dabei das Loth so viel wie möglich in die Fugen durch gelindes Andrücken einzutreiben. Der Löthkolben aus reinem Aluminium ist wesentliches Bedingniß für das Gelingen der Operation, da ein Kolben aus jedem anderen Metall sich mit den Bestandtheilen des Loths legiren würde, während das geschmolzene Loth an dem Aluminiumkolben nicht haftet.

Die Wahl der einzelnen Lothe richtet sich nach der Beschaffenheit der zu löthenden Gegenstände; für Bijouteriewaaren u. dergl. wendet Mourey das Loth Nr. 1, für größere Gegenstände, wie Kaffeekannen, Tassen und dergl. das Loth Nr. 4 an. Des letzteren bedient er sich überhaupt zu den meisten Zwecken.

Das beschriebene Verfahren weicht etwas von dem anfangs von Mourey gebrauchten ab, insofern er früher als Loth Legirungen anwandte, in welchen kein Kupfer, sondern nur Aluminium und Zink enthalten war. Er bediente sich dann einer der leichteren schmelzbaren Legirungen, um die einzelnen Stücke zuerst zusammenzuheften, und verband sie später mit einem schwereren schmelzbaren Loth. Um dabei eine Oxydation des Loths zu vermeiden, fügte er zu diesem eine Quantität Copaivabalsam und Terpentin, welche ebenso wie beim Silberlöthen der Borax wirken. Bei dem neuen Löthen ist das Verfahren weit einfacher, insofern die Arbeit mit einem Loth beendigt wird und die Befuchtung mit Balsam überflüssig ist.

Bourbonze¹⁾ empfiehlt zum Löthen eine Aluminium-Zinnlegirung. Wenn die Stücke nach dem Löthen noch bearbeitet werden sollen, so besteht die Legirung aus 45 Th. Zinn und 10 Th. Aluminium. Wenn dies

nicht geschehen soll, kann man weniger Aluminium nehmen.

Frishmuth¹⁾ empfiehlt ein Loth aus 10 Th. Silber, 10 Th. Kupfer, 20 Th. Aluminium, 60 Th. Zinn und 30 Th. Zink; zum Löthen mit dem gewöhnlichen Löthkolben ein solches aus 95 bis 99 Th. Zinn und 5 bis 8 Th. Wismuth.

Guß des Aluminiums. Um das Aluminium gut schmelzen und gießen zu können, muß man die Quantität des Metalls, welche man schmelzen will, ja nicht auf einmal in den Tiegel, sondern nach und nach in kleinen Portionen eintragen, damit sich die Masse von Zeit zu Zeit bis zum völligen Schmelzen der ganzen Quantität etwas abkühle. Ein wesentlicher Handgriff zur Erlangung eines guten reinen Gusses besteht darin, die zu schmelzenden einzelnen Stücke in Benzin zu tauchen, bevor man sie in den Tiegel wirft. Mourey gießt sogar eine kleine Quantität Benzin nach vollendeter Schmelzung des Aluminiums in den Tiegel und empfiehlt die Anwendung des Benzins überhaupt beim Schmelzen aller edlen Metalle.

Verwendet man die bei der Verarbeitung des Aluminiums zu den verschiedenen Industrieartikeln sich ergebenden Abfälle, so muß man so viel wie möglich vorher die Stücke, an welchen Lötungen befindlich sind, ausscheiden, damit der neue Guß durch das Loth nicht verunreinigt werde. Das anhaftende Loth kann man ganz entfernen, wenn man die Abfälle in Salpetersäure legt, indem diese nur das Loth, nicht aber das reine Aluminium angreift.

Glühen des Aluminiums. Das Ausglühen der aus Aluminium angefertigten Gegenstände ist nicht schwieriger, als das aller übrigen Metalle. In dem Augenblick, wo das Aluminium sich zu röthen beginnt, ist dessen Ausglühen vollständig. Diejenigen Metallarbeiter, welche über den richtigen Zeitpunkt Besorgniß hegen sollten, können die Oberfläche des zu glühenden Gegenstandes mit einem fetten Körper bestreichen; das Verschwinden desselben bezeichnet den Moment, in welchem der Gegenstand aus dem Glühofen zu entfernen ist.

Walzen des Aluminiums. Das Aluminium läßt sich ebenso leicht auswalzen wie andere Metalle, nur muß es öfter ausgeglüht werden.

Pressen und Austreiben des Aluminiums. Das Aluminium kann zu allen runden und hohlen Formen und Gefäßen, wie Thee- und Kaffeekannen u. dergl., auf der Drehbank verarbeitet werden; nur muß man sich dabei einer Art von Firniß aus 4 Th. Terpentinöl und 1 Th. Stearinsäure bedienen.

Gravirung und Guillochirung. Das Aluminium widersteht der directen Einwirkung des Gravstichels. Er gleitet auf der Oberfläche des Metalls wie auf einer harten Glasfläche ab. Sobald man aber den Firniß von Terpentinöl und Stearinsäure oder etwas Olivenöl mit Rum vermengt zu Hülfe nimmt, so dringt der Stichel wie in reines Kupfer ein.

Schleifen. Die getriebenen und gepressten Gegenstände aus Aluminium können vor dem Glänzen sehr leicht mit Olivenöl und Bimsstein abgeschliffen werden.

¹⁾ Compt. rend. 98, 1490.

¹⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1884, 160.

Glänzen und Poliren. Die Anwendung der bisher in den Gewerben benutzten Mittel zum Glänzen und Poliren der Metalle, als Seife, Wein, Essig, Leinwandseife, Eibischwurzeldecoct, führt bei dem Aluminium nicht nur nicht zum Ziele, sondern ist demselben sogar schädlich, weil der Blutstein und der Polirstahl damit das Metall ebenso rizen, wie der Feuerstein das Glas. Man hat ebenfalls ohne Erfolg die Anwendung des Terpentinöls versucht. Mourey fand nach vielfachen Versuchen, daß eine Mischung von gleichen Gewichtstheilen Olivenöl und Rum, die in einer Flasche so lange geschüttelt wird, bis eine emulsionsartige Masse entsteht, einen ausgezeichneten und sehr lebhaften Glanz giebt. Man taucht den Polirstein in diese Flüssigkeit und glänzt das Aluminium ebenso wie Silbergeräth, nur darf man beim Glänzen nicht stark aufdrücken. Die eigenthümlichen schwarzen Streifen, welche sich unter dem Polirstein bilden, dürfen nicht beirren, sie schaden dem Glanze nicht im mindesten. Man kann sie überdies von Zeit zu Zeit mit einem Baumwollenbäuschchen entfernen.

Reinigen und Entfetten. Als das beste Mittel zum Putzen des Aluminiums wurde das Benzin erkannt. Man taucht die Gegenstände in Benzin und trocknet sie darauf in seinem Sägemehl.

Färben, Vergolden und Versilbern. Die aus Aluminium gefertigten Gegenstände nehmen mit der Zeit an der Luft eine hellere Farbe an. Um ihnen diese sofort zu ertheilen, bringt Mourey sie in eine Flüssigkeit, die auf 1000 Th. Wasser 2 Th. Flußsäure enthält. Die Vergoldung und Versilberung auf galvanischem Wege bietet nicht die geringste Schwierigkeit. Man kann mittelst eines Deckrundes beliebig Vergoldungen und Versilberungen auf Aluminium anbringen. Durch eine richtige Combination lassen sich auf demselben Gegenstände sechs verschiedene Metallfarben anbringen. Nämlich auf Aluminium Gold glänzend und matt, Silber glänzend, matt und bleigrau.

Die Vergoldung gelingt nach Tissier auch ohne Anwendung eines galvanischen Apparats durch Auftragen einer Lösung des bekannten Sel d'or, welche man bereitet, indem man 8 g Gold in Königswasser löst, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit einem Ueberzug von Kalkmilch versetzt, womit man bis zum nächsten Tage digeriren läßt; der Niederschlag von goldsaurem Kalk und Kalkhydrat wird mit Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von 20 g thioschwefelsaurem Natrium in 1 l Wasser übergossen. Nach einigen Stunden filtrirt man. Die Flüssigkeit vergoldet das Aluminium vollständig schon in der Kälte. Das Metall muß vorher abgebeizt werden, indem man es nach einander mit Kalilösung, Salpetersäure und Wasser behandelt.

Plattiren des Aluminiums mit anderen Metallen. Das Plattiren des Aluminiums mit den edlen Metallen bietet Schwierigkeiten dar, welche darin bestehen, daß das Aluminium bei dem erforderlichen Erhitzen zu leicht schmilzt und die Metalle, mit denen es vereint werden soll, in spröde und unansehnliche Legierungen verwandelt, die bei dem späteren Auswalzen zerreißen. Um dieses zu vermeiden, läßt Morin den

zur Vereinigung der beiden Metalle erforderlichen Druck der Wirkung der Wärme vorbegeben und darauf beides, Druck und Erhitzung, gleichzeitig wirken. Um Aluminium mit Silber zu plattiren, ist folgendermaßen zu verfahren: Die glatt und rein geschabte Aluminiumplatte wird auf der einen Seite, oder auf beiden, wenn beide plattirt werden sollen, mit Silberblech belegt. Auf das Silberblech legt man ein Stahlblech und umgiebt das Packet mit schwachem Kupferblech. Das so vorgerichtete Packet wird kalt zwischen zwei bis zur Dunkelrothgluth erhitzte große Metallblöcke gesteckt und sofort in einer hydraulischen Presse einem sich allmählig bis auf 100 000 kg pro Quadratdecimeter Fläche steigenden Druck ausgesetzt und unter diesem Druck während einer Viertelstunde erhalten. Nach Verlauf dieser Zeit nimmt man das Packet aus der Presse und walzt es wie plattirtes Kupfer mit dem erforderlichen Ausglühen aus. Die durch die beiden Metallblöcke gebildeten Pressflächen müssen eine solche Form haben, daß der Druck mehr auf die Mitte als auf die Ränder ansteigt wird, weil sonst die Plattirung in der Mitte der Aluminiumplatte wegen mangelnder Adhärenz fast immer unvollkommen ausfallen würde.

Die Plattirung mit Gold gelingt am besten, wenn man zwischen das Gold und das Aluminium ein dünnes Silberblech einschaltet und dann wie beim Silber verfährt. Ebenso wie die Plattirung mit Silber wird auch die mit Platin ausgeführt.

Plattirung anderer Metalle mit Aluminium. Hierzu benutzt Bell die elektrolytische Zersetzung des Aluminium-Natrium-Chlorids. Das Salz wird geschmolzen und auf einer Temperatur von 182° C. erhalten; in dieses wird das mit Aluminium zu überziehende Metall eingetaucht und durch Verbindung mit der Batterie zur negativen Elektrode gemacht. Als positive Elektrode wird ein aus Kohle und Thonerde gepreßter und geglähter Cylinder angewandt; der von einer gleichfalls mit dem geschmolzenen Salz gefüllten Thonzelle umhüllt ist. Hat man Aluminium auf Kupfer niedergeschlagen, so kann man den Ueberzug in Aluminiumbronze (siehe unten) verwandeln, indem man das Werkstück kurze Zeit auf die zur Bildung der Legierung erforderliche Temperatur erhitzt.

Legierungen. Das Aluminium verbindet sich mit den meisten Metallen, wobei oft eine starke Entwicklung von Wärme und Licht auftritt. Die technisch wichtigsten Legierungen des Aluminiums sind die mit Kupfer, Silber und Zinn. Sie zeichnen sich theils durch ihre schöne Farbe, theils durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische und physikalische Einwirkungen, theils durch ihre Härte und gute Bearbeitbarkeit aus.

Aluminium-Kupferlegierungen; Aluminiumbronze. Durch Zusatz von 1 Th. Kupfer wird das Aluminium hart, brüchig und nimmt eine bläuliche Farbe an. Die Legirung mit 5 Proc. Kupfer ist noch hämmerbar; die mit 10 Proc. Kupfer läßt sich nicht mehr verarbeiten. Legierungen mit mehr als 80 Proc. Kupfer zeigen eine schöne gelbe Farbe. Diejenigen, deren Aluminiumgehalt zwischen 5 und 10 Proc. liegt, heißen Aluminiumbronzen. Sie sind besonders durch

die Arbeiten von Percy, sowie von H. Saint Claire-Deville und Debray bekannt geworden. Sie zeichnen sich durch große Widerstandsfähigkeit, Hämmerbarkeit und Politurfähigkeit aus. Wenn der Gehalt an Aluminium über 10 Proc. hinausgeht, so ist die Härte der Legirung so gesteigert, daß ihre Verarbeitung nur schwierig auszuführen ist.

Die Farbe der Legirung mit 10 Proc. Aluminium ist hell goldgelb wie eine Gold-Silber-Legirung, die der 5procentigen Legirung röthlich goldgelb, die der 2procentigen fast kupferroth.

Alle diese Mischungen unterscheiden sich vortheilhaft dadurch von der Zinnbronze, daß sie beim Schmelzen sich nicht oxydiren und außerordentlich reine Güsse liefern. Die Bronze mit 10 Proc. Aluminium vereinigt große Härte mit großer Zähigkeit, ist bei Temperaturen von der dunkelsten Rothglühhitze bis nahe zum Schmelzpunkt vollständig schmiedbar und kann in der Hitze wie Stahl bearbeitet werden.

Nach Versuchen von v. Burg¹⁾ erfordert ein heiß gehämmertes Prisma von 1 Quadrat Zoll Querschnitt zur Zerreißung eine Belastung von 80 000 Pfd., ein gegossenes, nicht gehämmertes Prisma von demselben Querschnitt zerriß bei einer Belastung von 61 530 Pfd.

Nach Anderson²⁾ beträgt die Zerreißungsfestigkeit der gegossenen 10 proc. Aluminiumbronze 3686 bis 6972 kg, durchschnittlich also etwa 5300 kg pro Quadratcentimeter, d. h. sie ist die doppelte der Zinnbronze. Für gegossene Drähte fand Saint Claire-Deville eine Festigkeit von 8500 kg, etwa diejenige des Stahldrähtes.

Nach Versuchen von Chateletier³⁾ erforderten Cylinder von 1 Quadratmillimeter Querschnitt von verschiedenen zusammengesetzten Bronzen folgende Belastung zur Zerreißung:

Zusammensetzung der Bronze		Zerreißungsgewicht pro Quadratmillimeter
Aluminium	Kupfer	kg
10	90	58,36
10	90	55,35
8	92	33,18
5	95	32,2
5	95	31,43

Die Festigkeit der gegossenen Aluminiumbronze liegt daher zwischen der des Eisens und Stahls, die der gehämmerten Bronze kommt der des stahlartigen Eisens nahe.

In Bezug auf Widerstand gegen das Zusammendrücken fand Anderson, daß die Compression erst unter einer Belastung von 1484 kg pro Quadratcentimeter bemerkbar wurde, und daß diese Belastung eine bleibende Compression von 0,127 mm hervorgerufen hatte. Unter einer Belastung von 9642 kg pro Quadratcentimeter wurde die Probe stark deformirt. Durchmesser und Höhe der Probe betragen 15 mm.

Strange u. Sims³⁾ untersuchten die Aluminiumbronze auf ihre Steifigkeit oder Biegungsfestigkeit

innerhalb der Elasticitätsgrenzen. Die gefundenen Einbiegungen verhielten sich für

Messing	Kanonenbronze	Aluminiumbronze
wie 2,52	: 0,15	: 0,05

Die Steifigkeit der Aluminiumbronze ist hiernach dreimal so groß als die der Kanonenbronze und 44mal so groß als die des Messings.

Das specifische Gewicht der Aluminiumbronze von verschiedenem Gehalt ist nach den Untersuchungen von Bell:

Aluminium Gehalt	Spec. Gew.
3 Proc.	8,691
4 "	8,621
5 "	8,369
10 "	7,689

Man stellt die Aluminium-Kupferlegirungen dar, indem man die erforderliche Menge feinsten Kupfers im Tiegel schmilzt und dann das Aluminium hinzusetzt. Im ersten Augenblick findet eine fast bis zum Erstarren des Kupfers gehende Abkühlung statt, sobald aber die beiden Metalle sich vereinen, wird so viel Wärme frei, daß der ganze Tiegel mit seinem Inhalt weißglühend erscheint. Die Qualität der Bronze wird wesentlich besser durch mehrmaliges Umschmelzen. Nach der ersten Umschmelzung ist sie häufig spröde und brüchig, Eigenschaften, die sich nach drei- oder viermaligem Umschmelzen völlig verlieren, sobald bei der ersten Bereitung ein wirklich reines Kupfer angewandt war. Aus den gewöhnlichen Sorten des Handels ist keine Bronze anzufertigen, dagegen ist das Kupfer vom Lake superior vorzüglich qualificirt.

Zum Löthen der Aluminiumbronze ist das gewöhnliche Zinnloth nicht tauglich. Sulot¹⁾ verwendet eine Legirung des gewöhnlichen Weichlotthes (bleihaltiges Zinn) mit 50,25 oder 12,5 Proc. Zinnamalgam. In anderer Weise verfährt Chale²⁾. Derselbe stellt eine Plattirung aus 10 Th. Aluminiumbronze und 1 Th. Kupfer her. Das Ganze wird heiß gepreßt und zu Platten ausgewalzt, deren Vorderfläche die goldähnliche Aluminiumbronze bildet, während das Kupfer auf der Hinterfläche zur Aufnahme des Weichlotthes dient. Die Plattirung läßt sich auch durch galvanischen Kupferniederschlag auf der Rückfläche der Bronzeplatte erzeugen.

Evrad³⁾ sucht die Aluminiumbronze auf indirectem Wege zu bereiten. Er will zunächst eine Aluminium-Eisen-Legirung darstellen, indem er ein Gemisch von Thonerde, Kohle, Eisen und Eisenoxyd stark glüht. Das aluminiumhaltige Gußeisen wird mit Kupfer zusammengeschnitten, wobei dieses der Eisenlegirung alles Aluminium entziehen soll. Die Bronze, schwerer als das Gußeisen, sammelt sich auf dem Boden des Tiegels an.

Webster will nach dem D. R. P. 11 577 Kupferblech elektrolytisch mit Aluminium überziehen. Diese Masse soll mit 1 Proc. einer Legirung aus 20 Th. Nickel und 2 Th. Kupfer, sodann mit 18 Th. Kupfer, 53 Th.

¹⁾ Polyt. Journ. 151, 286.

²⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1863, 15; 1865, 21.

³⁾ Chem. News 1863, 220; Jahresber. d. chem. Technol. 1864, 24.

¹⁾ Monit. scientif. 1867, 532.

²⁾ Genie industr. Oct. 1868, 218.

³⁾ Bull. soc. chim. 1867, 136.

Zinn und schließlich 7 Th. Aluminium zusammen- geschmolzen werden und dann eine für Schiffsbekleidun- gen u. dergl. geeignete Legirung abgeben.

Im D. R. P. 28117 giebt Webster folgendes Ver- fahren zur Herstellung von Aluminiumbronze an. Es wird zunächst eine Legirung I aus 15 Aluminium und 85 Zinn und eine Legirung II aus 17 Nickel, 17 Kupfer und 66 Zinn hergestellt. Während des Schmelzens müssen die Metalle mit einem aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehenden Flußmittel bedeckt sein. So- dann werden gleiche Theile der Legirungen I und II mit Kupfer zusammengeschmolzen. Als bestes Verhält- niß wird empfohlen: 84 Th. Kupfer und je 8 Th. der beiden Legirungen. Das Kupfer wird zuerst geschmol- zen, dann werden die beiden Legirungen nach und nach hinzugesetzt, wobei gut umgerührt werden muß. Der Rührer darf nicht aus Eisen, sondern soll aus Holz oder Thon bestehen. Diese Bronze soll sich sehr gut gießen, hämmern und zu Draht ziehen lassen und eine schöne Politur annehmen. Eine billigere Bronze besteht aus 91 Th. Kupfer, 4 Th. Legirung I und 5 Th. Legirung II.

Aluminium-Silberlegirungen sind leicht durch Zusammenschmelzen beider Metalle zu erhalten. Sie sind im Allgemeinen härter als das Aluminium, aber ebenso leicht zu bearbeiten, und sind häufig leichter schmelz- bar als letzteres.

Eine Legirung von 100 Th. Aluminium und 5 Th. Silber läßt sich wie reines Aluminium verarbeiten, ist aber härter als dieses und nimmt eine schöne Politur an. Eine Legirung aus 5 Th. Aluminium und 100 Th. Silber ist fast so hart wie das gemünzte Silber und hat vor letzterem den Vortheil, daß es kein giftiges und die Farbe des Silbers veränderndes Metall enthält. Es ist eine solche Legirung zu Münzzwecken, wiewohl ver- geblich, empfohlen worden.

Aluminium, mit 4 Proc. Silber legirt, verwendet man zur Herstellung von Waagebalken für analytische Waagen, die wegen ihrer Leichtigkeit und Unveränderlich- keit von ausgezeichnete Güte sind.

Die Legirung von 99 Gewth. Gold und 1 Gewth. Aluminium ist sehr hart, aber doch dehnbar; ihre Farbe ist der des grünen Goldes ähnlich. 90 Gewth. Gold und 10 Gewth. Aluminium geben eine weiße, spröde Legirung.

Hirzel¹⁾ stellte eine Reihe von Legirungen mit Kupfer, Silber und Zinn nach Atomverhältnissen dar. Das dazu benutzte Aluminium war frei von Kupfer, enthielt aber Eisen und Silicium, deren Quantitäten nicht bestimmt wurden. Die Legirung $AlAg$ ist nach ihm sehr porös, silberweiß, an der Luft bald anlaufend, spec. Gew. 6,733. $AlAg_2$ ebenfalls silberweiß, wenig porös, an der Luft anlaufend, spec. Gew. 8,744. $AlAg_4$ rein silberweiß, sehr hämmerbar, geschmeidig, an der Luft anlaufend, spec. Gew. 9,376. Die meisten seiner Kupferlegirungen sind sehr spröde und leicht oxydirbar. Nur die Legirung von 6 bis 10 Th. Alu- minium mit 94 bis 90 Th. Kupfer ist fest, geschmeidig, haltbar, von schöner Goldfarbe. Legirungen von viel

Aluminium mit wenig Kupfer sind nicht geschmeidig und bläulich oder graulichweiß. Bei 60 bis 70 Proc. Aluminium sind sie sehr spröde, glashart, schön kristal- linisch. Bei 50 Proc. Aluminium ist die Legirung ganz mürbe, unter 30 Proc. nimmt die Härte wieder zu.

Von den Zinnlegirungen sind diejenigen, welche mehr als 30 Proc. Aluminium enthalten, silberweiß, aber porös und brüchig. Eine 19 Proc. und nament- lich 7 Proc. Aluminium enthaltende Legirung ist hin- gegen bei schöner weißer Farbe geschmeidig.

Mit Blei und mit Antimon vereinigt sich Alu- minium nicht. Zink und Aluminium im Verhältniß ihrer Atomgewichte unter einer Decke von Kochsalz und Chlorkalium zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter Feuererscheinung zu einer silberweißen, sehr spröden kry- stallinischen Legirung von 4,532 spec. Gew.

Mit Eisen liefert das Aluminium außerordentlich harte Legirungen. Eine Verbindung von 24,5 Gewth. Aluminium und 75,5 Gewth. Eisen ist silberweiß und rostet nicht an der Luft. Beim Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure wird das Eisen auf- gelöst und das Aluminium bleibt zurück. Benzon will nach dem Engl. P. 2753/1858 eine Aluminium-Eisen- Legirung durch Glühen eines Gemisches von Thonerde, Kohle und Eisen oder Eisenoxyd erhalten haben. Ein geringer Zusatz (8 pro Mille) von Aluminium zum Stahl soll diesem alle Eigenschaften des besten Bombay wootz ertheilen.

Calvert und Johnson¹⁾ stellten Legirungen von Aluminium mit Eisen und mit Kupfer dar. Sie gewannen die mit Eisen, indem sie ein Gemisch von 8 Mol. Chloraluminium, 4 Mol. Eisenfeile und 8 Mol. Kalk zwei Stunden lang der Weißglühhitze aussetzten. Es entstand dabei eine Legirung, die 12 Th. Aluminium und 88 Th. Eisen enthielt, mithin der Formel $AlFe_4$ entsprach. Sie war außerordentlich hart und konnte geschmiedet und geschweißt werden; an feuchter Luft rostete sie. Eine ähnliche Legirung wurde erhalten, als dieselbe Mischung, aber mit Zusatz von etwas Kohle, zwei Stunden dem Feuer einer Schmiedeeffe ausgesetzt wurde. In der dabei fallenden Schlacke, aus Chloral- cium und Kohle bestehend, befanden sich eine große An- zahl Kugeln von der Größe einer Erbse bis zu der eines Stecknadelknopfes. Diese waren silberweiß und sehr hart, sie rosteten aber weder in feuchter Luft noch durch Berührung mit salpetriger Säure und enthielten 24,5 Th. Aluminium und 75,5 Th. Eisen, mithin der Formel Al_2Fe_3 entsprechend. Diese Legirung, mit ver- dünnter Schwefelsäure behandelt, giebt das Eisen ab und hinterläßt reines Aluminium.

Die ausgezeichneten Eigenschaften vieler Aluminium- legirungen, besonders der Aluminiumbronzen, gestatten eine Menge nützlicher Anwendungen, deren Aufzählung indeß zu weit führen würde.

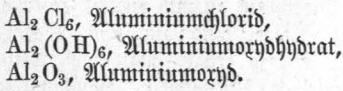
Sonstige noch dargestellte Aluminiumlegirungen haben ein ausschließlich wissenschaftliches Interesse.

Verbindungen des Aluminiums. Das Alumi- nium ist ein vierwerthiges Element. In seinen Ver-

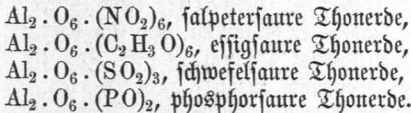
¹⁾ Bayr. Kunst- u. Gew.-Bl. 1858, 451.

¹⁾ Polyt. Journ. 138, 285.

bindungen fungirt es aber stets als sechswerthiges Doppelatom Al-Al, in welchem je eine Verwandtschaftseinheit jedes der beiden Atome dazu dient, um das andere Atom zu binden. Das Doppelatom Aluminium Al_2 verbindet sich daher mit sechs einwerthigen Elementen oder Atomgruppen oder mit drei zweiwerthigen Elementen, so z. B.:

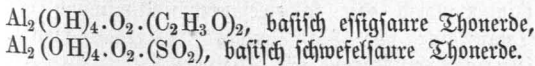


Die Salze des Aluminiums, welche man gewöhnlich als Thonerdesalze bezeichnet, leiten sich von dem Aluminiumoxydhydrat ab, indem die Wasserstoffatome seiner Hydroxylgruppen durch Säureradicale ersetzt werden, und zwar entstehen die normalen oder neutralen Salze durch Vertretung sämtlicher Wasserstoffatome durch Säureradicale, so z. B.:

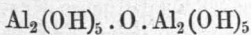


Das Radical der Salpetersäure, sowie das der Essigsäure ist einwerthig, das der Schwefelsäure ist zweiwerthig, das der Phosphorsäure aber dreiwertig; von ersteren beiden sind daher sechs erforderlich, um ein neutrales Salz zu bilden, während von dem der Schwefelsäure drei und von dem der Phosphorsäure zwei erfordert werden.

Werden in dem Aluminiumoxydhydrat nicht sämtliche vertretbare Wasserstoffatome, sondern nur einzelne derselben durch Säureradicale ersetzt, so entstehen basische Salze, so z. B.:

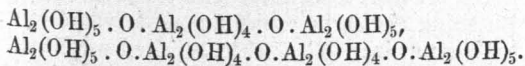


Die Thonerde ist sehr geneigt, basische Verbindungen einzugehen, und zwar nicht allein solche, welche sich von einem, sondern auch solche, welche sich von mehreren Molekülen Aluminiumoxydhydrat ableiten. Zwei Moleküle Aluminiumoxydhydrat können sich z. B. zu einem neuen Molekül vereinen, indem aus zwei, verschiedenen Molekülen angehörenden, Hydroxylgruppen die Elemente von einem Molekül Wasser austreten und das zweiwerthige Sauerstoffatom dann die Atomgruppen zu einem neuen Molekül:

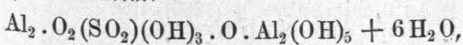


verbindet.

Auf gleiche Weise können sich drei und mehrere Moleküle Aluminiumoxydhydrat vereinigen, z. B.:

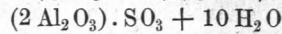


Da die Wasserstoffatome einzeln oder sämtlich durch Säureradicale ersetzbar sind, so erklärt sich die große Zahl der basischen Thonerdesalze. Zu diesen basischen Salzen gehört z. B. das als Felsöbanvit bezeichnete Mineral:



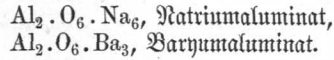
Muspratt, Chemie, bearb. v. Stofmann u. Kerl. I.

dessen Zusammenfügung dualistisch durch die Formel:

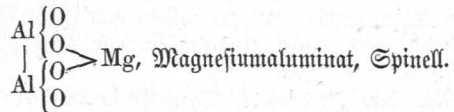


ausgedrückt wird.

Das Thonerdehydrat unterscheidet sich von den meisten anderen basischen Oxyden dadurch, daß die Wasserstoffatome seiner Hydroxylgruppen nicht allein durch Säureradicale, sondern auch durch Metalle ersetzt werden können. Man bezeichnet die dadurch entstehenden Verbindungen als Aluminate, hierher gehört z. B.:



Betrachtet man das Aluminiumoxydhydrat in diesen Verbindungen als eine Säure, so sind die erwähnten Aluminate als deren neutrale Salze zu bezeichnen. Außer diesen kommen andere Aluminate, sowohl künstliche wie natürliche, vor, die der allgemeinen Zusammenfügung $Al_2 R O_4$ entsprechen, worin R ein zweiwerthiges Metall. Diese Aluminate leiten sich am einfachsten von einem Anhydrohydrat, $Al_2 O_2(OH)_2$, ab, so z. B.:



Aluminiumoxyd, $Al_2 O_3$, **Thonerde**, **Alaunerde**, findet sich in reinem Zustande nur selten in der Natur. Der farblose Korund ist reine Thonerde, im Rubin und Saphir ist sie durch Spuren von Chromoxyd und Kobaltoxyd gefärbt. (Nach Deville und Caron ist es wahrscheinlich, daß die blaue Farbe des Saphirs ebenfalls durch eine Oxydationsstufe des Chroms bewirkt wird.) In größerer Menge, jedoch auch nur an wenig Orten, findet sich ein aus kristallinierter Thonerde und Eisenoxyd bestehendes Material, der Smirgel.

Das spezifische Gewicht der verschiedenen Arten kristallisirter Thonerde liegt zwischen 3,6 und 4,18. Wegen der Härte dieser Mineralien, die der des Diamant nur wenig nachgiebt, können dieselben in Pulverform zum Schleifen und Poliren benutzt werden. Besonders der Smirgel wird zum Bearbeiten und Poliren von Eisen, Stahl und harten natürlichen Kristallen angewendet. Smirgel- oder Glaspapier ist Papier, welches mit Leim getränkt und dann mit Smirgelpulver bestreut worden ist.

Kristallisirte Thonerde wird von starken Säuren nicht angegriffen. Um dieselbe in Lösung zu bringen, muß man sie mit Kalihydrat oder saurem schwefelsaurem Kalium schmelzen. Auch durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure in geschlossenem Gefäße wird dies Resultat erreicht.

Amorphe wasserfreie Thonerde erhält man durch Glühen von Thonerdehydrat oder starkes Erhitzen der schwefelsauren Thonerde. Am einfachsten ist indessen die Darstellung aus Ammoniakalaun. Die Kristalle desselben werden in einem reinen eisernen Gefäße gelinde erhitzt, wobei sie in ihrem Kristallwasser schmelzen. Das Wasser verdampft, es bleibt eine zähe Masse zurück, die sich bei stärkerem Erhitzen stark aufbläht und dabei unter theilweiser Zersetzung zu einer lockeren weißen Masse er-

starrt. Diese läßt man erkalten, zerstoßt sie zu Pulver und setzt sie in einem Tiegel einer lebhaften Rothgluth aus. Alles Ammoniak und fast die Gesamtmenge der Schwefelsäure entweichen dabei. Den Rest der Schwefelsäure kann man entfernen, wenn man die geglihtte Masse mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natrium befeuchtet, eintrocknet und von Neuem gliht. Wäscht man dann mit Wasser aus, so geht die Schwefelsäure mit Natron verbunden in Lösung, die zurückbleibende Thonerde enthält dann aber Natron, welches jedoch für die technischen Verwendungen (zur Darstellung des Chloraluminiums) nicht schädlich ist.

Auf dieselbe Weise kann man nach Brunner die Thonerde aus dem Kalialaun darstellen. Man hat dann in der entwässerten und geglihten Masse neben Thonerde noch schwefelsaures Kalium, welches man durch Auswaschen vor der Behandlung mit kohlenstoffsaurem Natrium entfernt.

Leichter und mit geringeren Kosten erhält man die Thonerde nach Wöhler, indem man 4 Th. schwefelsaure Thonerde (concentrirten Alaun) mit 1 Th. wasserfreiem kohlenstoffsaurem Natrium mischt und gliht. Der Rückstand wird durch Auswaschen mit Wasser vom schwefelsauren Natrium befreit.

Man kann die amorphe Thonerde in Krystalle umwandeln, welche in Bezug auf ihre Form und physikalischen Eigenschaften mit den natürlich vorkommenden Korundkrystallen identisch sind. Ebelmen¹⁾ hat ein Gemisch von 1 Th. amorpher Thonerde und 4 Th. Borax der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt. Bei der hohen Temperatur desselben löst die Thonerde sich im Borax und krystallisirt sodann aus in dem Maße als das Lösungsmittel sich verflüchtigt. Nach dem Erkalten isolirt man die Krystalle, indem man die glasige Masse, in welcher sie sich befinden, mit verdünnten Säuren behandelt. Die Krystalle sind häufig von Nadeln von borsaurem Aluminium begleitet. Man vermeidet die Bildung dieses Körpers und erhält zugleich größere Krystalle, indem man dem Borax noch Kieselsäure oder auch Soda oder Baryumcarbonat zusetzt. Wenn man dem Gemisch außerdem noch 1 Proc. Chromoxyd zusetzt, so erhält man roth gefärbte Krystalle, welche künstlichen Rubin darstellen.

Auf ähnliche Weise hat Ebelmen eine große Zahl von Dryden und Silicaten in Krystalle von den Eigenschaften der betreffenden natürlich vorkommenden Mineralien verwandelt.

H. Saint Claire-Deville und Caron²⁾ haben zu gleichem Zweck den folgenden Weg eingeschlagen. Sie ließen bei sehr hoher Temperatur ein Fluormetall auf Bor säure einwirken; es tritt dabei Zersetzung ein, indem der Sauerstoff der Bor säure mit dem Metall ein Dryd bildet, während Fluorbor entweicht. Farbloser Korund wird z. B. erhalten, wenn man in einen aus dichter Kohle angefertigten Tiegel Fluoraluminium bringt, darüber ein aus Kohle bestehendes, Bor säure enthaltendes Schälchen befestigt und den mit feinem

Deckel verschlossenen und gegen die Einwirkung der Luft in angemessener Weise geschützten Tiegel etwa eine Stunde lang bis zur Weißgluth erhitzt. Die durch die Zersetzung gebildete Thonerde scheidet sich dabei in großen, breiten, aber dünnen Krystallen, abgestumpften Rhomboëdern mit Flächen eines hexagonalen Prismas, ab. Setzt man dem Fluoraluminium eine geringe Menge Fluorchrom zu und wendet einen aus Thonerde gefertigten Tiegel und ein aus Platin bestehendes Schälchen an, so erhält man violettrothen Rubin; unter denselben Umständen, manchmal zugleich mit Rubinkrystallen, werden blaue Krystalle von Saphir erhalten, deren Färbung entweder auf einem minderen Gehalt an Chrom beruht, oder darauf, daß letzteres in ihnen in einer anderen Oxydationsstufe enthalten ist, als in den Rubinkrystallen. Bei einem sehr großen Gehalt an Chromoxyd nehmen die Krystalle die grüne Farbe des Uwarowits an.

Noch früher hat Gaudin¹⁾ krystallisirte Thonerde erhalten, indem er Kalialaun für sich oder zusammen mit schwefelsaurem Kalium längere Zeit im Kohlentiegel der Weißgluth aussetzte. Im letzteren Falle dient das bei der Reaction entstehende Schwefelkalium als Lösungsmittel. Auch ein Gemisch von Thonerde und Schwefelkalium giebt Krystalle. Beim Behandeln der erkaltenen Masse mit angesäuertem und reinem Wasser bekommt man kleine scharfe Korundkrystalle. Später hat Gaudin²⁾ durch Schmelzen von Thonerde vor dem Knallgaslöthrohr Kügelchen mit Krystallflächen erhalten.

Ein bemerkenswerthes Verfahren ist von Sénarmont³⁾ ausgeführt worden. Es besteht in der Erzeugung von Korund auf nassem Wege. Wenn man in geschlossener Röhre eine wässrige Lösung von Aluminiumchlorid oder salpetersaurem Aluminium einer Temperatur von 350° aussetzt, so erhält man ein Gemenge von Korund und Diaspor.

Debray⁴⁾ hat durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Natriumaluminat bei hoher Temperatur Korund dargestellt. Derselbe bildet sich auch, wenn bei Rothgluth ein langamer Strom Chlorwasserstoff über ein Gemisch von phosphorsaurem Aluminium und Kalk geleitet wird, ferner durch Schmelzen von phosphorsaurem Aluminium und schwefelsaurem Kalium.

Hautefeuille⁵⁾ hat Korund in hexagonalen Blättern erhalten, dadurch daß er Thonerde bei Rothgluth der Einwirkung von Fluorwasserstoff aussetzte.

In größerem Maßstabe haben Fremy und Feil⁶⁾ krystallisirte Thonerde in ihren verschiedenen Varietäten, als Korund, Rubin, Saphir zc., dargestellt, indem sie zunächst ein schmelzbares Aluminat bildeten und dieses sodann bei hoher Temperatur durch Kieselsäure zerlegten. Zu diesem Verfahren erwies sich als besonders geeignet das Bleialuminat. Man erhält dasselbe durch Schmelzen gleicher Theile Thonerde und Mennige im hessischen

1) Compt. rend. 4 (1837), 999; 44 (1857), 716.

2) Compt. rend. 69 (1861), 1342.

3) Compt. rend. 32 (1850), 762.

4) Bull. soc. chim. 1865.

5) Ann. chim. phys. 4 (1865), 129.

6) Compt. rend. 85 (1777), 1029.

1) Ann. chim. phys. [3] 22, 213; 23, 34.

2) Ann. chim. phys. [4] 5, 104; Compt. rend. 46, 764 (1858).

Tiegel bei lebhafter Rothgluth. Nach dem Erkalten sind zwei Schichten der Masse zu erkennen. Die eine glasige besteht aus kiesel-saurem Blei, die andere krystallinische enthält zahlreiche Geoden, die mit schönen Krystallen von Thonerde angefüllt sind. Man isolirt dieselben durch Behandeln der Masse mit Fluorwasserstoff und mit Alkalien. Rubin wird erhalten, wenn man den Stoffen 2 bis 3 Proc. doppelchromsaures Kalium zugesetzt hat, Saphir beim Vorhandensein von etwas Kobaltoryd. Alle diese Krystalle ritzen Quarz und Topas und haben ein spec. Gew. von 4 bis 4,1.

Fremy und Freil haben ferner Rubin dargestellt durch Schmelzen eines Gemisches von gleichen Theilen Thonerde und Fluorbarium, dem 2 bis 3 Proc. doppelchromsaures Kalium zugesetzt worden ist. Dies wird in einem Thontiegel ausgeführt, der mit einem zweiten umgekehrten Tiegel bedeckt ist. Nach dem Erkalten findet man in dem unteren Tiegel deutlich krystallisirte rosafarbene Rubine, die aber voll glasiger Einschlüsse sind, während der obere Tiegel lange Krystalle eines Baryum-Silicat-Aluminat (Baryum-Anorthit) enthält.

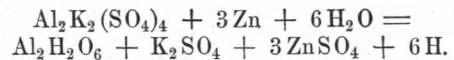
Webster stellt Thonerde, die besonders für die Aluminiumfabrikation geeignet sein soll, nach dem Engl. Pat. 2580/1881 in folgender Weise her. Ein Gemisch von Alaun mit $\frac{1}{3}$ Gaspsch wird in einem Sodaofen auf 250° erhitzt, bis alles Krystallwasser entwichen ist. Nach dem Erkalten und Zerkleinern wird die Masse mit Salzsäure behandelt. Wenn sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, wird die Masse mit 5 Proc. Kohle gemischt und dann mit Wasser zu einem dicken Brei zermahlen, der in Stücke geformt wird. Diese werden getrocknet und in einer Retorte erhitzt, in welche ein Luft- und Dampfstrom injicirt wird. Dadurch sollen schwefelige Säure, Kohlen- und Salzsäure ausgetrieben werden. Die calcinirte Masse wird mit Wasser ausgekocht. Schwefelsaures Kalium und Eisenoryd gehen in Lösung, und Thonerde bleibt zurück.

Thonerdehydrat. 1. Unlösliche Modification. Eine Alaunlösung wird siedendheiß so lange mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Die schwefelsaure Thonerde des Alauns wird dabei zersetzt, der größte Theil der Schwefelsäure verbindet sich sofort mit dem Natron, während die Kohlen-säure unter lebhaftem Aufbrausen entweicht. Es fällt dabei zuerst ein basisch schwefelsaures Thonerdesalz nieder, in dem Maße aber, als mehr kohlen-saures Natrium zugesetzt wird, wird diesem basischen Salze die Schwefelsäure entzogen und beim Digeriren mit überschüssigem kohlen-saurem Natrium geht sie ganz in Lösung über. Das niedergefallene Thonerdehydrat ist nicht rein, es enthält Natron gebunden, welches ihm nicht durch Auswaschen entzogen werden kann. Man wäscht daher den Niederschlag zuerst mit siedendem Wasser so weit aus, bis das Waschwasser beim Vermischen mit Chlorbarium nur noch eine sehr schwache Reaction auf Schwefelsäure giebt, löst darauf den Niederschlag in Salzsäure, fällt die Thonerde durch einen Ueberschuß von Ammoniak, erhitzt zum Sieden, kocht so lange, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist und wäscht dann vollständig aus. Diese

doppelte Fällung ist, wenn es sich um die Darstellung eines reinen Präparats handelt, erforderlich, weil das sich zuerst ausscheidende basische Salz nicht durch Ammoniak zersetzt wird; würde man daher gleich anfangs mit Ammoniak fällen, so würde dem Thonerdehydrat basisch schwefelsaure Thonerde beigemischt bleiben.

Das so dargestellte Thonerdehydrat ist eine rein weiße, sehr voluminöse, fast kleisterartige Masse, die sich sehr schwierig auswaschen läßt. Durch Aufkochen und Waschen mit siedendem Wasser wird der Niederschlag etwas dichter, bleibt aber doch immer sehr voluminös. Die Filtration und das Auswaschen gelingt dagegen ohne Schwierigkeit unter Anwendung der Bunsen'schen Wasserluftpumpe. Setzt man den Niederschlag der Frostkälte aus, so verwandelt er sich in ein ziemlich dichtes Pulver, welches sich weit besser waschen läßt. Beim Trocknen schwindet das Thonerdehydrat sehr zusammen und bildet dann dichte, weiße, an den Ranten durchscheinende Stücke.

Nach einer anderen, von Dullö angegebenen Methode erhält man das Thonerdehydrat vollständig rein und in Form eines lockeren, nicht gelatinösen Pulvers durch Zersetzen von Alaun durch Zink unter Mitwirkung von Kupfer. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Man löst 1 kg Alaun in 5 l Wasser, fügt 5 g Kupfervitriol hinzu und stellt 250 g Schnitzel von Zinkblech in die Flüssigkeit. Im Verlauf von 2 bis 3 Tagen scheidet sich bei mäßiger Erwärmung, unter steter Entwicklung von Wasserstoff, die Thonerde als feines zartes Pulver aus. Man unterbricht die Einwirkung, wenn nur noch eine geringe Menge von Thonerde gelöst ist, was man daran erkennt, daß eine kleine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak nur noch eine geringe Trübung zeigt. Würde man die Einwirkung längere Zeit dauern lassen, so würde die Thonerde nicht mehr so rein bleiben, es würde sich Eisenoryd und basisch schwefelsaures Zink abscheiden. Die fremden Metalle, welche in dem sich lösenden Zink enthalten sind, nebst dem aus dem Kupfervitriol abgeschiedenen Kupfer, lagern sich dicht auf dem Zink ab, während das Thonerdehydrat sich beim Umrühren leicht in der Flüssigkeit vertheilt und durch Abgießen von dem metallischen Rückstande getrennt werden kann.

Man kann die Lösung eines Thonerdesalzes auch mit Ammoniak, oder kohlen-saurem Ammonium oder Schwefelammonium fällen. Letzteres ist ausführbar, weil weder Kohlen-säure noch Schwefelwasserstoff sich mit Thonerde verbindet.

Ein etwas dichteres Thonerdehydrat, aber von derselben Zusammensetzung wie das vorige, welches immer frei von Eisen ist, erhält man, indem man Kohlen-säure durch eine kalte und verdünnte Lösung von Natriumaluminat leitet.

Behne stellt Thonerde und kohlen-saure Alkalien durch Glühen von Bauxit oder dergleichen, schwefel-saurem Natrium, Kohle und Eisenoryd her. Auf ein Aequivalent Thonerde soll mindestens ein Aequivalent

Alkali und auf zwei Äquivalente Sulfat mindestens ein Äquivalent Eisenoxyd in dem Gemisch vorhanden sein. Dasselbe wird im Flammofen oder in einer geschlossenen Muffel erhitzt. Das gefrittete Glühproduct wird nach der Zerkleinerung und nachdem es der Luft ausgesetzt wurde, mit Wasser ausgelaugt. Das entstandene Alkalinuminat geht nebst etwas unzersehtem Sulfat in Lösung, Schwefeleisen bleibt nebst etwas unzersehtem Material als Rückstand. Durch Einleiten von Kohlensäure oder Feuer gasen in die Laugen erhält man Thonerdehydrat und Sodaaflösung. Der schwefel-eisenhaltige Rückstand wird getrocknet und geröstet. Die dabei entwickelte schweflige Säure wird verwerthet und der Kistrückstand statt frischen Eisenoxyds benutzt (D. R. P. 7256¹⁾).

In ähnlicher Weise verarbeitet K. Lieber Baurit, Thoneisenstein und dergleichen. Diese Mineralien werden mit Chlornatrium und Kieserit (schwefelsaures Magnesium) vermischt. Die Mischung wird mit Wasser angerührt und mittelst der Ziegelpresse in Formstücke gebracht. Diese werden getrocknet und in einem Schacht-ofen durch Generator gas bis zur hellen Rothgluth erhitzt. Es entwickelt sich zuerst unter Bildung von schwefel-saurem Natrium und Chlormagnesium Salzsäure, welche absorbiert wird; in einem folgenden Stadium der Er-hitzung entweicht infolge der Einwirkung der Thonerde auf das schwefelsaure Alkali schweflige Säure und es bildet sich Alkalinuminat, welches durch Auslaugen gewonnen und auf Thonerde verarbeitet wird. (D. R. P. 5610²⁾).

H. Müller in Kohlscheid mischt kiesel-saure Thon-erde mit Kalkstein oder Magnesit oder Dolomit und ferner mit ätzenden, oder kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien, in letzterem Falle noch mit Kohle und erhitzt das Gemenge bis zu heller Rothgluth. Aus der Masse wird durch Auslaugen Alkalinuminat erhalten; der unlösliche, aus den Silicaten von Kalk, Magnesia, Eisenoxyd u. c. bestehende Rückstand wird mit Wasserglas zu künstlichen Steinen geformt (D. R. P. 12947³⁾).

In Wasser ist das Thonerdehydrat vollkommen unlöslich. Es ist dagegen leicht löslich in verdünnten Säuren, in Kali und Natronlauge. In Ammoniak löst es sich in geringer Menge, die Gegenwart von Ammoniaksalzen verringert die Löslichkeit bis auf ein nicht zu beachtendes Minimum. Wegen dieser Löslich-keit des Thonerdehydrats in Ammoniak hat man bei analytischen Bestimmungen, bei denen man das Thon-erdehydrat durch Ammoniak gefällt hat, so lange zu kochen, bis nahezu alles Ammoniak verdampft ist, bis die Flüssigkeit kaum mehr nach Ammoniak riecht und nur noch äußerst schwach alkalisch reagiert.

Aus der Lösung in Kali und Natron wird das Thonerdehydrat durch Ammoniaksalze (alkalisch) wie-der gefällt. Bringt man metallisches Aluminium in Ammoniakflüssigkeit, so wird Wasserstoff frei und Thon-erdehydrat gebildet, von dem ein ziemlich großer Theil in Ammoniak gelöst bleibt.

Das gallertartige gefällte Thonerdehydrat bildet, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, eine harte hornartige Masse, welche die Zusammensetzung $Al_2(OH)_6 + 2H_2O$ hat. Bei weiterem Erhitzen giebt dieselbe Wasser ab und nimmt bei etwas über 300° die Zu-sammensetzung $Al_2O_2(OH)_2$ an. Beim Glühen geht noch mehr Wasser fort und es bleibt Al_2O_3 . Hat man nur schwach geglüht, so ist die Thonerde im höchsten Grade hygroskopisch und zieht in sehr kurzer Zeit an der Luft bis zu 15 Proc. Wasser an. In diesem Zu-stande ist sie noch ziemlich leicht in Salzsäure und Schwefelsäure löslich. Erhitzt man stärker, so wird sie dichter und löst sich nur noch sehr schwierig in con-centrirten Säuren. Anhaltend einer sehr hohen Tem-peratur ausgesetzt, verliert sie ihre hygroskopischen Eigen-schaften vollständig und wird in concentrirten Säuren unlöslich, sie soll sich aber nach A. Mitscherlich in einem Gemenge von 8 Th. concentrirter Schwefelsäure und 3 Th. Wasser lösen. Die durch Verbrennen des Aluminiums in Sauerstoff erhaltene Thonerde, sowie die natürlich vorkommende, ist vollkommen unlöslich. Sie kann dann nur wieder in den löslichen Zustand übergeführt werden, indem man sie auf das Feinste pulvert und mit saurem schwefelsaurem Kalium oder mit kohlensaurem Natron-Kalium anhaltend schmilzt. Bei den durch gewöhnliche Brennstoffe hervorzubringenden Tem-peraturen schmilzt die Thonerde nicht. Nur in der Hitze des Knallgasgebläses wird sie flüssig; beim Erkalten erstarrt sie krystallinisch. Die geschmolzene Thon-erde unterscheidet sich von der ebenfalls im Knallgas-gebläse schmelzenden Kieselsäure dadurch, daß sie sich nicht wie jene zu Fäden ziehen läßt.

Das Thonerdehydrat verbindet sich mit Farbstoffen, es entzieht diese ihren wässerigen Lösungen, sowohl wenn man diese mit feuchtem Thonerdehydrat zusammenbringt als wenn man sie mit Thonerdesalzen mischt und mit Ammoniak fällt. Diese Verbindungen nennt man Lacke und verwendet sie auf die verschiedenste Weise in der Malerei. Auf derselben Eigenschaft beruht die An-wendung der Thonerdesalze in der Färberei und beim Zeugdruck als Beizen. Da das gefällte Hydrat in starkem Maße gelöst und suspendirte organische und unorganische Stoffe umhüllt und mit sich reißt, so wird die Erzeugung desselben zur Klärung und Reinigung von Wasser und Lösungen, wie z. B. Zuckerlösungen, benutzt.

Gebr. Löwig stellen sogenannte colloidale Thon-erde nach folgendem Verfahren her. Eine concentrirte wässerige Lösung von Kalium- oder Natriumaluminat wird genau mittelst Kalkbreies in der Wärme zerseht. Aus der Alkalkalilösung wird das Alkali in fester Form gewonnen. Der Niederschlag besteht aus einer Ver-bindung von 3 Aeq. Kalk und 1 Aeq. Thonerde. Dieses Calciumaluminat wird in zwei gleiche Theile getheilt, von denen einer in Salzsäure gelöst wird. Dieser Lö-sung wird der andere Theil, nachdem er mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wurde, zugefügt, bis eine abfiltrirte Probe nur noch Spuren von Thonerde zeigt. Unter Bildung von Chlorcalcium scheidet sich dabei eine Modification des Thonerdehydrats aus, welche in be-sonders hohem Grade entfärbende Eigenschaften besitzt.

¹⁾ Chem. Znd. 1879, 407.

²⁾ Chem. Znd. 1879, 192.

³⁾ Chem. Znd. 1881, 116.

Wenn der erwähnten salzsauren Lösung mehrfache Mengen von Thonerdebeizal zugesetzt werden, so erhält man Verbindungen von Thonerde und Kalk nach verschiedenen Verhältnissen, welche mannigfache technische Verwendungen finden können (D. R. P. 93¹).

D. Tommasi²) hat gefunden, daß das mittelst Ammoniak aus einer Alaunlösung gefällte Thonerdehydrat nach etwa drei Monate dauernder Berührung in eine isomere Modification übergeht. Es wird, wie die gegläthte Thonerde, in Säuren und Alkalien unlöslich oder sehr schwer löslich, obwohl es stets 3 Mol. Wasser enthält. Es löst sich nur leicht in concentrirter Schwefelsäure und kann nicht, wie das gewöhnliche Hydrat, mit Chlor ein Drychlorid bilden.

2. Lösliches Thonerdehydrat. Dasselbe ist in zwei Modificationen bekannt. Die eine erhält man nach W. Crum³) durch anhaltendes Erhitzen der essigsauren Thonerde. Die Essigsäure entweicht dabei und es bleibt ein in Wasser lösliches Hydrat zurück.

Eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde wird mit Bleizucker vermischt, bis alle Schwefelsäure als schwefelsaures Blei ausgefällt ist. Den Ueberschuß von Blei entfernt man durch Schwefelwasserstoff und läßt die Flüssigkeit 5 bis 6 Tage bei einer Temperatur von 20° ruhig stehen. Es scheidet sich dann ein unlösliches Salz aus, welches auf 1 Mol. Thonerde 2 Mol. Essigsäure enthält [ein basisches Acetat $Al_2(C_2H_3O_2)_4(OH)_2 + H_2O$]. 24 Th. von diesem Salz übergießt man mit einer Mischung von 40 Th. Wasser und 15 Th. concentrirter Schwefelsäure, verdünnt noch mit 80 Th. Wasser und fügt 44 Th. kohlen-saures Blei hinzu. Durch diese Behandlung wird das unlösliche essigsaure Salz in eine lösliche Modification von derselben Zusammensetzung übergeführt. Das kohlen-saure Blei dient zur Entfernung der zugesetzten Schwefelsäure. Man filtrirt vom schwefelsauren Blei ab, leitet Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit und setzt vorsichtig so viel essigsauren Baryt zu, wie erforderlich ist, um die geringe Menge von noch vorhandener Schwefelsäure zu beseitigen. Diese Lösung enthält dann nahezu 5 Proc. Thonerde. Sie wird so weit verdünnt, daß auf 200 Th. Flüssigkeit nur 1 Th. Thonerde kommt, und in ein verschlossenes Gefäß gebracht, welches zehn Tage und Nächte lang in kochendem Wasser eingetaucht bleibt. Es findet dabei eine vollständige Zersetzung des Salzes statt, die Essigsäure sowie das Thonerdehydrat sind beide in freiem Zustande in der Flüssigkeit gelöst. Um die Essigsäure zu entfernen, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser auf das Doppelte ihres Volumens, bringt sie in einem geräumigen Gefäße, dessen Boden nicht mehr als zu 6 bis 7 mm Tiefe damit bedeckt sein darf, zum lebhaften Sieden und unterhält dieses ungefähr 1½ Stunden lang, wobei alle Essigsäure entweicht. Das dabei verdampfende Wasser muß beständig durch frisches ersetzt werden.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist vollkommen klar und geschmacklos. Verdampft man sie im Wasserbade zur

Trockne, so bleibt ein gummiartiges Thonerdehydrat von der Zusammensetzung $Al_2O(OH)_4$ oder $Al_2O_3 + 2H_2O$, welches beim Glühen 2 Mol. Wasser verliert.

Die Lösung des Thonerdehydrats zeigt höchst merkwürdige Eigenschaften. Mischt man 1 Th. Schwefelsäure in 1000 Th. Wasser mit 8000 Th. einer Lösung, welche 20 Th. Thonerde enthält, so verwandelt sich das Ganze in eine feste durchsichtige Gallerte. Durch Auspressen läßt sich der flüssige Theil von der Gallerte trennen, die letztere enthält fast die Gesamtmenge der zugesetzten Schwefelsäure. Aehnlich verhalten sich Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure und die meisten übrigen organischen Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure und Ameisensäure; Salpetersäure und Salzsäure müssen in weit größerer Menge angewandt werden, es bringen 300 Mol. dieser Säuren denselben Effect hervor wie 1 Mol. Schwefelsäure. Arsenige Säure, Bor-säure und einige andere coaguliren nicht.

1 Th. Kali in 1000 Th. Wasser coagulirt 9000 Th. der Lösung. Natron, Ammoniak, Kalk wirken gleich. Eine siedende Lösung von Kali oder Natron löst das Coagulum sogleich und verwandelt die Thonerde in die gewöhnliche Modification. Ebenso verhält sich concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure.

Von essigsauren Salzen ist eine große Quantität erforderlich, um die Coagulation hervorzubringen. Der feste Theil des durch essigsaures Natrium gefällten Coagulum löst sich auf Zusatz von Wasser wieder auf.

Der menschliche Speichel coagulirt sofort, ein Theelöffel voll der Lösung in den Mund genommen, wird sogleich fest.

Vermischt man die Lösung mit Farbstoffabkochungen, wie Quercitron, Campecheholz etc., so tritt Coagulation ein, der Farbstoff wird aber nicht mit gefällt, so daß die Thonerde in dieser Modification nicht mehr als Beize wirkt.

Eine zweite Modification der löslichen Thonerde ist von Graham¹) entdeckt worden. Man erhält sie durch dialytische Zersetzung einer Lösung von Thonerdehydrat in Chloraluminium. Die Spaltung dieses basischen Salzes in reine Thonerde und freie Salzsäure bewirkt man durch Mitwirkung von Wasser, indem man die Lösung in einen flachen Behälter gießt, dessen Boden durch eine Membran, thierische Blase, trockenes Collodium oder am zweckmäßigsten Pergamentpapier gebildet wird, und diesen in eine größere Schale mit Wasser bringt, auf solche Weise, daß der Behälter an der Oberfläche des Wassers schwimmt. Die in dem Dialysator befindliche Lösung von Thonerde wird dann zersetzt, und zwar geht die Salzsäure durch die Membran in das Wasser über und lösliche Thonerde bleibt in dem Behälter zurück.

Eine Lösung, die auf 52 Th. Thonerde 48 Th. Salzsäure enthielt, hatte nach sechs Tagen so viel Salzsäure abgegeben, daß die Flüssigkeit 66,5 Proc. Thonerde enthielt, nach elf Tagen 76,5 Proc., nach siebzehn Tagen 92,4 Proc., nach fünf und zwanzig Tagen gab salpetersaures Silber kaum mehr eine Reaction auf Chlor. Es

¹) Chem. Znd. 1, 48.

²) Compt. rend. 91, 231.

³) Ann. Chem. 89, 168.

¹) Ann. Chem. 121, 41.

war mithin alle Salzsäure in das den Dialysator umgebende Wasser übergegangen.

Diese Modification der Thonerde unterscheidet sich durch mehrere Eigenschaften von der von Crum entdeckten. Die geringsten Spuren von Salzen bewirken ihre Coagulation, so daß die Lösung nicht von einem Glase in das andere übergegossen werden kann, wenn dieses nicht vorher mit destillirtem Wasser auf das Sorgfältigste gereinigt war; ein Tropfen Brunnenwasser ist schon genügend, um ihre Abscheidung zu bewirken. Auch kleine Mengen von Säuren bewirken die Coagulation; aber die niedergeschlagene Thonerde löst sich leicht im Ueberschuß des Fällungsmittels. Gummi und Caramel fallen sie leicht, durch Zucker und Weingeist wird sie aber nicht verändert. Sie verbindet sich mit allen Farbstoffen, während Crum's Thonerde, die Graham als Metathonerde bezeichnet, wohl durch Farbstoffe coagulirt, aber nicht gefärbt wird.

Eine Lösung, welche 0,5 Proc. Thonerde enthält, kann, ohne daß sie gefällt wird, gefocht werden; concentrirt man sie so weit, daß ihr Gehalt doppelt so hoch wird, so wird sie plötzlich coagulirt. Selbst in der verdünnten Lösung tritt stets nach wenigen Tagen freiwillig die Abscheidung der in Wasser unlöslichen Modification ein.

Da eine Lösung von Chloraluminium unzersetzt durch den Dialysator geht, so nimmt Graham an, die Lösung von Thonerdehydrat in Chloraluminium sei das neutrale Salz einer Verbindung, worin das Aluminium ein höheres Atomgewicht habe, als in seinen gewöhnlichen Salzen. Dieser Form des Aluminiums komme die Eigenschaft zu, solche lösliche Thonerde zu bilden, während das Dryd des Aluminiums der anderen Verbindungen die gewöhnliche unlösliche Thonerde bilde. Ganz ähnlich verhalten sich die löslichen sogenannten basischen Salze des Eisenoxyds, des Zinnoxids, sie sind nach Graham's Annahme ebenfalls neutrale Salze, in denen das Metall ein anderes Atomgewicht wie in seinen übrigen Verbindungen hat.

Thonerdehydrate kommen in der Natur vor. Der Diaspor, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$, bildet rhombische Krystalle vom specif. Gew. 3,413, welche vor dem Löthrohr unter Wasserverlust decrepitiren; sie sind unlöslich in Salzsäure. Diaspor ist von Sénarmont¹⁾ künstlich dargestellt worden durch Erhitzen einer Aluminiumchloridlösung in zugeschmolzener Röhre auf 250°. Becquerel²⁾ hat krystallinische durchsichtige Blättchen von der Zusammensetzung $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ erhalten, als er eine Lösung von Kaliumaluminat und von Chlorwasserstoff, beide durch eine Scheidewand von Pergamentpapier von einander getrennt, auf einander einwirken ließ. Kleine Krystalle von der Zusammensetzung des Diaspors bildeten sich, als in gleicher Weise Lösungen von Kaliumaluminat und Chromchlorid mit einander reagirten, auf der alkalischen Seite des Pergamentpapiers.

Der Hydrargyllit oder Gibbsit, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, kommt in stalaktitischen Formen oder in kleinen monoklinen Prismen vor, hat das spec. Gew. 2,4, ist löslich

in Salzsäure und Schwefelsäure. Das Mineral verliert 2 Mol. Wasser bei 300°, den Rest bei lebhafter Rothgluth.

Baurit ist ein Thonerdehydrat, welches stets mehr oder weniger Eisenoxyd und Kieselsäure enthält. Man kann die Zusammensetzung durch $(\text{AlFe})_2\text{O}(\text{OH})_4$ ausdrücken. Es bildet amorphe Massen. Es ist als Rohmaterial für die Darstellung von Aluminium und Aluminiumverbindungen technisch von großer Bedeutung.

Chemisches Verhalten. Als Hydrat oder in ganz schwach geglühten Zustande verbindet sich die Thonerde mit den stärkeren Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure zc., und bildet damit Salze, die zum größten Theil in Wasser löslich sind. In den schwächeren, so in allen organischen Säuren löst sich die Thonerde nicht; die Salze mit diesen Säuren stellt man am besten durch Zerlegung der schwefel-sauren Thonerde mit den entsprechenden Baryt- oder Bleisalzen dar. Mit Kohlensäure bildet die Thonerde keine Verbindung. Die meisten Salze sind leicht in Wasser löslich und nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen; die wenigen unlöslichen Salze, wie namentlich die Verbindungen mit Phosphorsäure, sind weiße, gelatinöse Massen, im Aussehen kaum von dem Thonerdehydrat zu unterscheiden. Die Säure ist in den neutralen Salzen lose gebunden, sie röthet stark Lackmuspapier und verhalten sich in mancher Beziehung, als ob ein Theil der Säure in ihnen im freien Zustande enthalten wäre. So löst eine Alaunlösung metallisches Eisen unter Wasserstoffentwicklung. Bei vorsichtigem Zusatz von Kali oder Natron entsteht zuerst kein Niederschlag, indem ein lösliches basisches Salz gebildet wird. Die Salze, welche flüchtige Säuren enthalten, geben diese schon beim Kochen ihrer Lösungen unter Bildung von basischen Salzen ab. Eine wässrige Lösung von Chloraluminium, die man als salzsaure Thonerde betrachten kann, verliert die Säure beim Eindampfen fast vollständig. Gelindes Glühen reicht in den meisten Fällen schon hin, um die Salze vollständig zu zersetzen.

Gegen Basen verhält die Thonerde sich wie eine Säure, sie löst sich leicht, wie oben erwähnt, in Kali und Natron, auch mit Baryt geht sie Verbindungen ein, von denen die eine löslich, die andere unlöslich ist. Ebenso verbindet sie sich mit Zinnoxid (Gahnit), mit Magnesia (Spinell) und Kalk. Diese Verbindungen nennt man Aluminate.

Die neutralen Thonerdesalze verhalten sich gegen Reagentien folgendermaßen:

Schwefelwasserstoff bringt keine Fällung hervor.

Schwefelammonium fällt, unter Abscheidung von Schwefel, weißes Thonerdehydrat.

Kali und Natron fallen Thonerdehydrat, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich.

Ammoniak fällt Thonerdehydrat, im Ueberschuß, namentlich bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, unlöslich.

Kohlensaures Kalium und Natrium und kohlensaures Ammoniak fallen Thonerdehydrat, im

¹⁾ Compt. rend. 1850, 762.

²⁾ Compt. rend. 67 (1868), 1081.

Ueberschuß unlöslich. Mit dem Thonerdehydrat fällt eine Verbindung von kohlensauren Alkalien und Thonerde, welche in Wasser unlöslich ist; der Niederschlag entwickelt daher stets beim Uebergießen mit Säuren Kohlensäure. Nach Muspratt soll kohlensaures Ammoniac eine Verbindung von Kohlensäure und Thonerde von der Formel $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ (?) fällen.

Phosphorsaures Natrium fällt weiße, gelatinöse phosphorsaure Thonerde, in Säuren und Alkalien leicht löslich.

Mit dem Löthrohr kann man die Thonerde am leichtesten nachweisen, indem man die Probe mit salpetersaurem Kobaltorydul befeuchtet und so in der Oxydationsflamme erhitzt. Sie zeigt nach dem Erkalten eine schöne blaue Farbe.

Aluminate. Die Thonerde kann sich, wie erwähnt, mit Metalloxyden verbinden und Salze bilden, in welchen dieselbe die Rolle der Säure spielt.

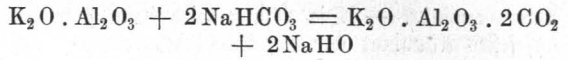
Kaliumaluminat, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{OK})_2 + \text{H}_2\text{O}$, erhält man nach Fremy¹⁾ durch Zusammenschmelzen von wasserfreier Thonerde und Kaliumhydrat in einer Silberschale, Lösen der Schmelze in Wasser und Verdampfen der Lösung im Vacuum. Die glänzenden harten Krystalle sind sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Natriumaluminat ist in krystallisirtem Zustande nicht bekannt. Es wird im Großen dargestellt.

Es entsteht durch Auflösen von Thonerdehydrat in Aetznatronlauge, sowie bei der Verarbeitung von Kryolith und Bauxit, wie oben S. 707 beschrieben worden ist. Da der Bauxit neben Thonerde noch mehr oder weniger Eisenoxyd und Kieselsäure enthält, so empfiehlt es sich, erst festzustellen, wie viel Alkali beim Glühen des Bauxits mit kohlensaurem Alkali von der Kieselsäure in Anspruch genommen wird, da dies Alkali nebst der entsprechenden Menge Thonerde durch Bildung unlöslicher Doppelsilicate verloren gehen würde. Nach Löwig (D. R. P. 1650) läßt sich dieser Verlust durch Zusatz einer dem gebundenen Alkali äquivalenten Menge Kalk vermeiden, da sich dann Doppelsilicate von Kalk und Thonerde bilden, welche bei der Auslaugung des Alkalialuminats ungelöst zurückbleiben.

Das Thonerdenatron ist in Wasser sehr leicht löslich. Aus concentrirten Lösungen (von 20 bis 30° B.) scheidet sich an der Luft bald Thonerde aus, welche sich in warzenförmigen Concretionen absetzt. Kohlensäure und doppeltkohlensaures Natrium fällen Thonerdehydrat, und es entsteht einfachkohlensaures Natrium.

Eine andere Reaction tritt aber ein, wenn man in eine Lösung von Alkalibicarbonat Kohlensäure einströmen und gleichzeitig eine Lösung von Alkalialuminat zuströmen läßt, so aber, daß Kohlensäure stets im Ueberschuß vorhanden ist. Dann bildet sich nach Löwig (D. R. P. 19784) eine unlösliche Verbindung von Kohlensäure mit Aluminat, welche, bei 90° getrocknet, die Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ hat. Das Aetzkalkali, welches nach der Gleichung



entsteht, geht in der Kohlensäureatmosphäre gleich wieder in Bicarbonat über, dient also als Ueberträger der Kohlensäure. — Der Proceß kann continuirlich geführt werden. Die kohlensauren Aluminium-Alkalicarbonate sind weiße kreideähnliche Massen, die sich in verdünnten Säuren wie einfachkohlensaure Salze lösen. Zur Darstellung der Kalium- oder Natriumbicarbonat entweder eine Lösung von Kalium- oder Natriumaluminat oder eine gemischte Lösung von Natriumaluminat und Chlorcalcium einfließen lassen.

Ohne Mitwirkung von Kohlensäure kann man in eine Lösung von Alkalibicarbonat eine Lösung von Alkalialuminat bis zur vollständigen Zersetzung einfließen lassen. Kaliumbicarbonat und Natriumaluminat geben kohlensaures Kaliumaluminat, Natriumbicarbonat liefert mit dem erwähnten Gemisch ebenfalls die Kaliverbindung. Die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen haben dieselbe Zusammensetzung wie die erst erwähnten, bilden aber nach dem Trocknen bei 70 bis 80° harte hornartige Massen, die in Wasser unter Knistern in kleine Stücke zerfallen und nicht gut auszuwaschen sind. — Die kohlensauren Alkalialuminate eignen sich vortrefflich zur Herstellung reiner eisenfreier Thonerdebeizen, antiseptischer Lösungen u. s. w.

Das Natriumaluminat, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$, wird in der Färberei vielfach als Beizmittel angewendet, ferner zur Bereitung von Lackfarben, zum Härten von Steinen und zur Anfertigung künstlicher Steine, zur Fabrication von Milchglas, zum Leimen des Papiers, in der Seifenfabrication u. s. w.

Baryumaluminat, $\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Nach H. Saint Claire-Deville¹⁾ erhält man diesen Körper durch Zusammenschmelzen von Thonerde und Baryumhydrat oder kohlensaurem Baryum. Das Aluminat löst sich im 10fachen Gewicht Wasser und krystallisirt aus der Lösung nach Zusatz von Alkohol. Die Krystalle werden durch die Kohlensäure der Luft rasch verändert.

Nach Gaudin²⁾ entsteht dies Aluminat auch, wenn man Wasserdampf bei Rothgluth über ein Gemisch von Thonerde und Baryumchlorid oder von Thonerde, schwefelsaurem Baryum und Kohle leitet.

Tedesco stellt nach dem D. R. P. 19767 Baryumaluminat folgendermaßen dar. Schwefelspath wird in fein vertheiltem Zustande mit Thonerdehydrat, Bauxit oder anderen thonerdehaltigen Mineralien unter Zusatz von Kohle, Theer, Del u. s. w. innig gemischt. Dies Gemenge wird bei starker Rothgluth geröstet, wodurch Baryumaluminat entsteht. Dasselbe wird durch Wasser gelöst und durch Filterpressen oder Decantation vom unlöslichen Rückstande getrennt. — Die Baryumaluminatlösung dient zur Gewinnung von Alkalialuminat, indem dieselbe mittelst Kaliumsulfat oder Natriumsulfat zersetzt wird, wodurch Alkalialuminat gebildet wird, während schwefelsaurer

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 12, 362.

¹⁾ Compt. rend. 54, 327.

²⁾ Compt. rend. 54, 687.

Baryt ausfällt. — Die Lösung wird dann entweder auf festes Aluminat oder auf Thonerdehydrat und auf das betreffende Alkalicarbonat verarbeitet, während der schwefelsaure Baryt wieder zur Darstellung des Baryumaluminates verwendet wird.

Calciumaluminat. Aus Kalkwasser fällt Aluminiumhydrat eine Verbindung von Thonerde mit Kalk $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ oder CaAl_2O_4 . Dieselbe Verbindung wird mittelst Calciumhydrat aus einer wässerigen Lösung von Kalkalum gefällt oder mittelst Chlorcalcium aus einer Lösung von Kaliumaluminat.

Wenn man eine Lösung von Natriumaluminat mit Kalkwasser zum Sieden erhitzt, so bildet sich ein gelatinöser Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ca}_2$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}$. Bei Weißgluth schmilzt dieser Körper zu einem durchsichtigen Glase zusammen, welches, nach dem Erkalten mit heißer Borsäurelösung behandelt, die Verbindung $2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}$ liefert.

Durch Erhitzen gleicher Theile Thonerde und Kreide auf sehr hohe Temperatur hat H. Saint Claire-Deville eine durchscheinende Schmelze erhalten, ähnlich getrocknetem Kleister, in welcher sich mit Krystallen angefüllte Hohlräume befanden. Deville giebt dem Körper die Zusammensetzung $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$. Durch Mischen desselben mit Thonerde hat er ein gutes Material zur Herstellung feuerfester Ziegel erhalten¹⁾.

Vielleicht bildet sich ein Calciumaluminat beim Brennen der Cementmasse und des hydraulischen Kalks, und durch Wasseraufnahme kann dies Aluminat im Verein mit dem kieselsauren Calcium das Erhärten der Cemente bewirken.

Ebelmen hat nach seiner oben erwähnten Methode krystallisirtes Calciumaluminat, CaOAl_2O_3 , ferner Aluminate des Magnesiums, Eisens und Kobalts dargestellt.

Aluminate, die in der Natur vorkommen, sind Magnesiumaluminat oder Spinell, MgAl_2O_4 , Zinkaluminat oder Gahnit, ZnAl_2O_4 , Eisenaluminat oder Hercynit, $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$, welche im regulären System krystallisiren, endlich das im rhombischen System krystallisirende Berylliumaluminat oder der Cymophan oder Chrysoberyll, BeAl_2O_4 . Spinell und Chrysoberyll sind geschätzte Edelsteine.

Ebelmen²⁾ hat die natürlich vorkommenden Aluminate künstlich dargestellt, indem er Thonerde und die entsprechenden Oxyde mit Borsäureanhydrid zusammenschmolz und das letztere durch heftiges Glühen zum größten Theil verflüchtigte. Der auf diese Weise farblos erhaltene Spinell konnte durch Zusatz von etwas Chromoxyd zu der Masse roth, von Kobaltoxyd blau, von Eisenoxyd schwarz gefärbt werden.

Deville und Caron³⁾ haben Gahnit und Chrysoberyll künstlich dargestellt durch Erhitzen von Aluminiumfluorid und Zink- oder Berylliumfluorid in einem Kohlentiegel, der eine Platinschale mit wasserfreier Borsäure enthielt. Nachdem die Masse längere Zeit hin-

durch der Weißgluth ausgesetzt worden war, enthielt die kleine Schale Krystalle von mehreren Millimeter Länge.

Schwefelaluminium, Al_2S_3 , bildet sich, wenn man Aluminium im Schwefeldampf und Wasserstoffgasstrom erhitzt. Dasselbe bildet eine schwarze geschmolzene Masse; nach Reichel¹⁾ ist die obere Schicht hellgelb und krystallisirt, die untere grauschwarze Schicht enthält Aluminium. Nach Fremy²⁾ entsteht Schwefelaluminium durch Erhitzen von Thonerde in Schwefelkohlenstoffdampf bei Weißgluth. Die glasige Masse enthält leicht noch unzersetzte Thonerde. Durch Erhitzen von Thonerde mit Schwefel und Kohle bildet das Sulfid sich nicht. In geringer Menge entsteht es, wenn Thonerde mit Schwefelnatrium oder mit einem Gemenge von Natron und Schwefel erhitzt wird. Spurenweise tritt es auf beim Erhitzen von Thonerde im Schwefelwasserstoffstrom.

Das Schwefelaluminium schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur. An feuchter Luft bläht es sich auf, giebt Schwefelwasserstoff aus und verwandelt sich allmählig in ein grauweißes Pulver. Wasser zerlegt es sofort in Schwefelwasserstoff und Thonerde. Bei Rothgluth wird es durch Wasserstoff zerlegt und bildet amorphe durchscheinende Thonerde von Diamanthärte. Chlorwasserstoffgas wandelt es in Aluminiumchlorid um. Kohlenwasserstoffe reduciren es, indem Aluminium frei wird.

Fluoraluminium, Al_2F_6 , entsteht nach H. Saint Claire-Deville, wenn man Fluorsiliciumgas über Aluminium leitet, welches sich in einem rothglühenden Porcellanrohr befindet, oder besser, indem man reine Thonerde mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die Thonerde erhitzt sich stark dabei, ohne ihr Aussehen zu ändern. Die eingetrocknete Masse wird in einem Rohr aus Retortenkohle, welches außen mit Thon beschlagen ist, auf starke Weißgluth erhitzt, indem man einen Strom Wasserstoffgas hindurch leitet. Das Fluoraluminium verflüchtigt sich und setzt sich an den kälteren Theilen des Apparates in wasserhellen, sehr stumpfe Rhomboëder bildenden Krystallen ab.

Brunner³⁾ hat das Fluorid dargestellt, indem er in einem auf Rothgluth erhitzten Platintiegel Fluorwasserstoffgas in erforderlicher Menge von Thonerde absorbiren ließ.

Beim Schmelzen eines Gemisches äquivalenter Mengen von Kryolith und schwefelsaurer Thonerde erhält man nach Saint Claire-Deville⁴⁾ schwefelsaures Natrium und Fluoraluminium. Letzteres bleibt bei Behandlung der Schmelze mit Wasser ungelöst zurück. Ferner entsteht es durch Behandlung eines Gemisches von Fluorcalcium und Thonerde mit Chlorwasserstoffgas bei hoher Temperatur⁵⁾. Man führt die Operation in einem Kohlenrohr aus und erhält dann das Fluorid krystallisirt. Hautefeuille⁶⁾ hat durch Ueberleiten von

¹⁾ Ann. chim. phys. 46, 196, 455.

²⁾ Ann. chim. phys. [3] 22, 211; 33, 34.

³⁾ Ann. chim. phys. [4] 5, 104.

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1875, 200.

²⁾ Ann. chim. phys. [3] 38, 322.

³⁾ Pogg. Ann. 98, 488.

⁴⁾ Ann. chim. phys. 61, 333.

⁵⁾ Ann. chim. phys. [3] 49.

⁶⁾ Ann. chim. phys. [4] 4, 153.

Fluorwasserstoff und Wasserdampf über glühende Thonerde neben Korund auch krystallisiertes Fluoraluminium erhalten.

Die Fluoraluminium-Krystalle sind farblos und wie die anderen Fluoride wenig lichtbrechend. Sie bilden sehr stumpfe Rhomboëder (von $88^{\circ} 30'$). Sie sind unlöslich in Wasser und Säuren, selbst in siedender Schwefelsäure; auch heiße Kalilauge greift sie kaum an. Um sie zu zerlegen, muß man sie mit Soda bei heller Rothgluth schmelzen.

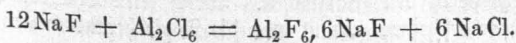
Fluoraluminiumhydrat. Thonerde löst sich leicht in Kieselfluorwasserstoffsäure. Wenn man der Lösung des Salzes Thonerde im Ueberschuß zusetzt, so scheidet sich Kieselsäure aus, und in Lösung befindet sich das Fluoraluminiumhydrat, $\text{Al}_2\text{F}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$, welches durch Abdampfen der Lösung als krystallinisches Pulver erhalten wird und leicht sein Wasser verliert.

Fluoraluminiumfluorwasserstoff. Aus einer stark sauren Lösung von Thonerde in Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch Alkohol eine dickliche, bald krystallisirende Masse $3\text{Al}_2\text{F}_6 + 4\text{HF} + 10\text{H}_2\text{O}$ gefällt. Beim Abdampfen der Lösung bleibt eine Krystallmasse von der Zusammensetzung $2\text{Al}_2\text{F}_6 + \text{HF} + 10\text{H}_2\text{O}$. Diese beiden Säuren, sowie das gewässerte Fluoraluminium, können auch mit Hilfe von Fluorwasserstoffsäure erhalten werden. Wenn man das Wasser und die überschüssige Säure bei 500° im Wasserstoffstrom verdampft, so bleibt reines amorphes Fluoraluminium; welches durch Sublimation in krystallisiertes übergeht. In der Lösung scheint die Verbindung $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{HF}$ enthalten zu sein, welche mit verschiedenen Metalloxyden Doppelfluoride bildet.

Das Kaliumsalz, $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{KF}$, erhält man, wenn man eine Lösung von Fluoraluminium mit der Lösung eines Kaliumsalzes vermischt. Das Natriumsalz, $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{NaF}$, ist der in der Natur vorkommende Kryolith. Künstlich kann dies Doppelsalz ebenso wie die Kaliumverbindung dargestellt werden, oder indem man Thonerdehydrat einer Lösung von Fluornatrium und Flußsäure zusetzt (Berzelius), oder durch Behandlung eines Gemisches von Thonerdehydrat und Soda in äquivalenten Mengen mit Flußsäure, oder durch Fällen einer Lösung von Thonerde in überschüssig vorhandener Flußsäure mit Kochsalz (Saint Claire-Deville).

Nach Schuh wird fein gepulverter Kryolith durch siedende Natronlauge leicht zerlegt. Wenn die Lauge mindestens 30°B . zeigt, so scheidet sich schwer lösliches Fluornatrium aus, und Natriumaluminat bleibt in Lösung. Ist die Lauge aber verdünnt, so fällt kein Niederschlag, und wenn man nun Kohlenäure durch die Lösung leitet, so fällt Fluoraluminium-Fluornatrium aus, das man also auf diese Weise aus dem Kryolith im Zustande der Reinheit erhalten kann.

Nach einem Verfahren, welches in dem an Pieper ertheilten D. R. P. 35 212 angegeben ist, soll künstlicher Natron- oder Kalikryolith erzeugt werden, wenn eine wässerige Lösung von Fluoralkali mit einer solchen von Chloraluminium versetzt wird, wobei folgende Reaction eintritt:



Muspratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.

Durch Aenderung der Verhältnisse bekommt man Niederschläge, welche aus Doppelsalzen mit verschiedenem Gehalt an Aluminiumfluorid bestehen.

Auch das Fluornatrium des natürlichen Kryoliths soll sich mit Chloraluminium in obigem Sinne umsetzen, wenn man eine Lösung des letzteren mit sehr feinem Kryolithpulver digerirt. Auf diese Weise kann der Kryolith an Aluminiumfluorid angereichert werden.

Es ist wahrscheinlich, daß bei diesem Verfahren viel gewässertes Fluoraluminium in Lösung geht.

Bromaluminium, Al_2Br_6 , wurde von Weber¹⁾ aus Aluminium und Brom dargestellt. Die Verbindung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Löwig hat dasselbe durch Ueberleiten von Bromdampf über ein erhitztes Gemenge von Thonerde und Kohle erhalten. Das Bromid ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 93° , siedet bei 265 bis 270° und sublimirt in Blättchen. Es gleicht sehr dem Chlorid, ist aber noch zerfließlicher. Es ist löslich in Schwefelkohlenstoff, die Lösung stößt an der Luft Dämpfe aus.

Jodaluminium, Al_2J_6 . Jod und Aluminium vereinigen sich beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren unter starker Wärmeentwicklung. Das durch Destillation über Aluminium gereinigte Product schmilzt nach H. Saint Claire-Deville und Troost²⁾ bei 125° und siedet bei 350° . Bei etwas höherer Temperatur explodirt der mit Luft gemischte Dampf, wobei Jod und Thonerde entstehen. Das Jodid ist in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Wasser löslich. Mit letzterem entsteht die krystallisirte Verbindung $\text{Al}_2\text{J}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$. Organische Chlorverbindungen werden durch Jodaluminium in Jodide umgewandelt, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Cl_4 , in Tetrajodkohlenstoff, C_2J_4 .

Chloraluminium, Al_2Cl_6 . Im wasserfreien Zustande läßt sich das Chloraluminium nicht durch Verdampfen der Lösung von Thonerde in Salzsäure darstellen, weil das Chloraluminium dabei in entweichende Salzsäure und Thonerde zerlegt wird. Man gewinnt es nach einer von Derstedt entdeckten, auf die Darstellung einer Reihe von Chloriden anwendbaren Methode, durch Glühen eines innigen Gemenges von Thonerde und Kohle in einem Strome von trockenem Chlorgas.

Man verfährt dabei nach Wöhler³⁾ folgendermaßen:

Thonerde wird mit Holzkohlenpulver vermischt und in einem Mörser mit so viel Del angemengt, wie erforderlich ist, um eine plastische Masse zu bilden. Aus dieser formt man Stangen von ungefähr 5 mm Durchmesser und glüht sie in einem Tiegel zwischen Kohlenpulver so lange, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Nach dem Erkalten des Tiegels nimmt man die Stangen heraus, füllt damit ein an beiden Enden offenes Porzellan- oder Glasrohr, legt dieses in einen Verbrennungsofen und verbindet es an der einen Seite

1) Pogg. Ann. 103, 264.

2) Ann. chim. phys. [3] 48, 280.

3) Pogg. Ann. 11, 146.

mit einem Chlorentwicklungsapparat, an der anderen Seite mit einer tubulirten Vorlage, aus deren Tubulus das im Ueberschuß angewandte Gas ins Freie oder in eine mit Kalkmilch gefüllte Flasche geleitet wird. Nachdem der ganze Apparat vorgerichtet und mit durch Schwefelsäure getrocknetem Chlorgas gefüllt ist, erhitzt man das Rohr zum Glühen, wobei das Chloraluminium sich verflüchtigt und sich in der Vorlage condensirt.

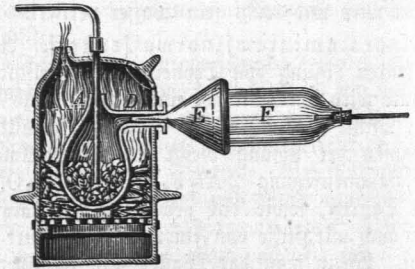
Die Thonerde stellt man zum Zweck der Chloraluminiumbereitung entweder durch Glühen von Ammoniakalaun, oder nach der Wöhler'schen Methode durch Glühen von schwefelsaurer Thonerde mit kohlen-saurem Natrium oder nach Liebig¹⁾ dar, indem man eine Lösung von Alaun mit so viel Chlorbarium vermischt, daß alle Schwefelsäure gefällt wird, die Lösung von Chloraluminium bis zur Syrupdicke verdampft und auf je 5 Th. des angewandten Alauns 1 Th. Stärke hinzumischt. Die Masse wird dann vollständig ausgetrocknet und gegläht, wobei alle Säure entweicht.

Nach Bunsen²⁾ gewinnt man das Chloraluminium, indem man ein inniges Gemenge von Kohle und Thonerde in einem etwa 1½ bis 2 Liter fassenden gewöhnlichen weithalsigen Kolben füllt, der mit einem dicken Beschlag von Lehm und Hammer Schlag umgeben und so in einen geräumigen Ofen gelegt ist, daß der Hals aus der mit Lehm vermauerten Ofenthür etwa 10 cm in horizontaler Lage hervorragt. Ueber diesen Hals wird der Hals eines zweiten ähnlichen Glaskolbens gesteckt, so daß das Ganze zwei mit ihren Hälften ohne Lutirung verbundene horizontal liegende Kolben bildet, von denen der eine im Ofen zur Erzeugung und Sublimation des Chloraluminiums, der andere außerhalb des Ofens zur Aufnahme des sublimirten Chloraluminiums dient. Um das Chlor in die Thonerdemischung leiten zu können, ist der als Vorlage dienende Kolben vom Mittelpunkt seiner Bodenwölbung in der Achse der beiden Hälften mittelst einer dreieckig geschliffenen, mit Terpentinöl benetzt gehaltenen Spitze einer gewöhnlichen Feile durchbohrt und die Durchbohrung mit einer in Terpentinöl getauchten Korkeife so viel erweitert, daß man dadurch ein weites Chlorzuleitungsrohr von schwer schmelzbarem Glase durch beide Hälften hindurch bis in die Thonerdemischung einführen kann. Die Darstellung des Chloraluminiums in dieser Vorrichtung bietet keine Schwierigkeiten dar. Man erhitzt zuerst den Kolben im Ofen bis zur schwachen Rothgluth und leitet darauf einen mit Wasser gewaschenen, wohlgetrockneten Chlorstrom in die Mischung. Die Bildung und Sublimation des Chloraluminiums geht leicht und vollständig von statten, so daß man in wenigen Stunden leicht 200 bis 300 g Chloraluminium in der Vorlage sammeln kann.

H. Saint Claire-Deville³⁾ beschreibt seine Methode zur Darstellung des Chloraluminiums wie folgt: 5 kg Thonerde, durch Glühen von eisenfreiem Ammoniakalaun dargestellt, werden mit 2 kg Kohlenpulver und etwas Del zu einer teigartigen Masse ge-

mischt und diese stark gegläht. Die erhaltene kohlige Masse wird in Stücke zerbrochen und in die thönerne, 10 l fassende Retorte C (Fig. 139) gebracht. Diese Retorte wird dann in einen Ofen gestellt und zum Rothglühen erhitzt, während man durch den Tubulus A einen Strom trockenes Chlorgas hineinleitet. Anfangs entweicht aus dem Halse D viel Wasserdampf, welchen die thonerdehaltige Kohle aus der Luft angezogen hat. Wenn das Chloraluminium zu erscheinen beginnt, verbindet man mit dem Halse D einen Porcellantrichter E, indem man die Fuge durch Einstecken von Asbest und Lutiren mit einem Gemenge von Töpferthon und Kuhhaaren dichtet. Mit der äußeren Mündung des Trichters wird eine tubulirte Glocke F verbunden, indem

Fig. 139.



man die Fuge am Trichter ebenfalls lutirt. Das Chloraluminium verdichtet sich in der Glocke und bleibt vollständig darin zurück, wie stark auch der Chlorstrom sein mag. Das Chlor wird während der ersten drei Viertel der Operation von der kohlehaltigen Thonerde so gut absorbt, daß das durch den Tubulus der Glocke entweichende Kohlenoxydgas Lackmus nicht bleicht und leicht angezündet werden kann. Dieses Gas raucht jedoch stets ein wenig wegen eines geringen Gehaltes an Chlorsilicium. Wenn die Glocke F sich gefüllt hat, trennt man sie von dem Trichter, um das in ihr enthaltene krystallisirte Chloraluminium herauszunehmen, und setzt sie sofort durch eine andere. Auf dreimal entnahm Deville im Ganzen 10,15 kg Chloraluminium. In der Retorte C blieb etwa 1 kg kohlige Masse zurück, die zu ungefähr einem Drittel aus Thonerde bestand. Der Rückstand wurde ausgewaschen, von Neuem mit Thonerde gemischt und zu einer neuen Operation verwandt, die fast 11 kg Chloraluminium lieferte.

Um die Operation im großen Maßstabe auszuführen, wandte Deville ebenfalls Thonerde an, die durch Calciniren von eisenfreiem Ammoniakalaun dargestellt war. Das Calciniren geschah in dem zur Natriumfabrikation dienenden Flammofen (s. den Art. Natrium) in gußeisernen cylindrischen Töpfen, wie man sie zur Beinschwarzfabrikation anwendet. Der bei starker Rothglühige calcinirte Alaun wurde gepulvert und mit Steinkohlentheer unter Zusatz von etwas Holzkohlenpulver gemischt; dieser Zusatz ist jedoch unnütz, wenn man das Gemenge von Thonerde und Theer etwas flüssig macht. Die durch Bearbeitung sorgfältig gemischte Masse bringt man in die Töpfe, verschließt diese mit ihren Deckeln und setzt sie in den Flammofen. Wenn keine Theerdämpfe mehr erscheinen, nimmt man die Töpfe heraus und ver-

¹⁾ Pogg. Ann. 17, 43.

²⁾ Pogg. Ann. 92, 648.

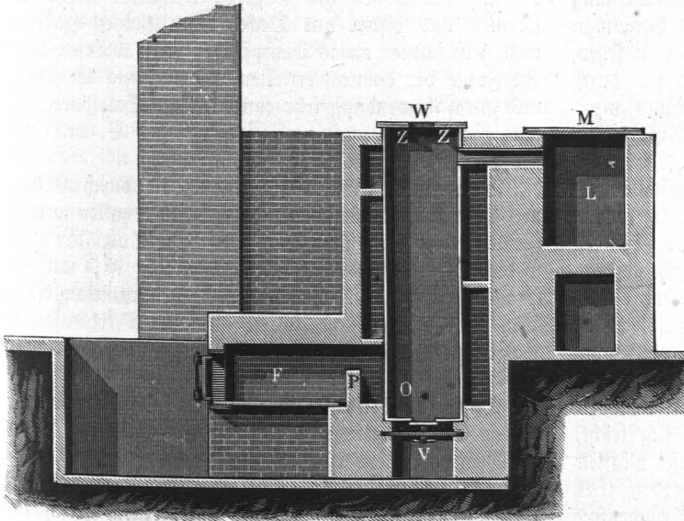
³⁾ Compt. rend. 39, 321.

wendet die darin enthaltene kohlige Masse, so lange sie noch ganz heiß ist.

Den Chlorstrom lieferte eine Batterie von acht großen Steinzeugflaschen, von denen jede 45 l Salzsäure enthielt. Vier davon wurden alle 24 Stunden beschickt, während die übrigen sich abkühlten. Es lieferten daher stets nur vier gleichzeitig Chlorgas. Dasselbe wurde durch äußerlich mit Wasser abgekühlte Röhren in eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Bleiflasche geleitet und durchströmte dann eine große mit Chloraluminium gefüllte Flasche, ehe es in die Retorte gelangte.

Die Retorte war eine thönerner Gasretorte von ungefähr 300 l Inhalt, die man aber durch Abschneiden an einem Ende um 30 bis 40 cm verkürzt hatte. Sie wurde vertical in dem Ofen Fig. 140 angebracht. *F* ist die Feuerung, die Flamme gelangt über die Feuer-

Fig. 140.



brücke *P* in einen sich um die Retorte windenden schraubenförmigen Canal und entweicht am oberen Ende der Retorte seitlich in die Esse. Am unteren Ende hatte die Retorte eine quadratische Defnung *x* von 2 dm² Seite, die man durch eine mittelst einer Schraube *V* gehaltene Platte verschließen konnte. Ein die Ofenwand durchdringendes, bei *O* in die Retorte eintretendes und daselbst mit einem Gemenge von Töpferthon und Kuhhaaren lutirtes Porcellanrohr führte das Chlorgas bis in die Mitte der Schicht thonerdehaltiger Kohle. Dieses Porcellanrohr war zum Schutze gegen die Flamme mit einem Tiegel umgeben, dessen Boden herausgeschlagen war und welchen man außerdem mit einem Gemenge von Thon und Sand gefüllt hatte. Am oberen Ende war die Retorte durch eine Platte von feuerfestem Thon *Z* geschlossen, welche in der Mitte eine Defnung *W* von 10 bis 12 cm Weite hatte. Durch diese Defnung wurde das Gemenge von Thonerde und Kohle in die Retorte geschüttet, in dem Maße, wie sie aus derselben verschwand. Eine 30 cm unterhalb der Defnung *Z* befindliche Defnung *Y* gestattete den Dämpfen den Ausgang, welche durch ein hier angebrachtes thönernes Rohr in die Verdichtungskammer *L* gelangten.

Die Kammer *L* war viereckig, hatte etwa 1 qm Grundfläche und 1,2 m Höhe. Sie hatte eine mit dem Ofen gemeinschaftliche Wand aus Ziegelsteinen, um sie auf einer ziemlich hohen Temperatur zu erhalten. Alle anderen Wände müssen in sehr geringer Dicke aus Ziegeln aufgemauert sein und ihre Grundfläche muß auf einem Gewölbe ruhen. Der Deckel *M* ist beweglich und besteht aus einer oder mehreren Fayenceplatten. Das Innere der Kammer wird mit Fayenceplatten ausgekleidet, deren Fugen man mit einem fetten Thonkitt verstreicht. Eine an der einen Seite der Kammer angebrachte Defnung, welche 2 bis 3 qcm groß ist, setzt dieselbe mit beweglichen, im Inneren mit Blei ausgekleideten Röhren in Verbindung, in denen sich etwas fortgerissenes Chloraluminium ansetzt und die in einen gut ziehenden Schornstein ausmünden. In diesen Röhren waren Schieber angebracht, um die Verbindung mit der Esse mehr oder weniger unterbrechen zu können.

Bevor man den Apparat in Betrieb bringt, müssen seine verschiedenen Theile sorgfältig ausgetrocknet werden, namentlich die Kammer *L*, in welche man zu diesem Zweck einen Ofen mit glühenden Kohlen setzt. Die Retorte, welche man sehr langsam mit Steinkohlen erhitzt, wird am oberen Ende ganz offen gelassen, bis sie gut trocken ist, worauf man die frisch dargestellte noch glühende Thonerdeohle einfüllt. Man legt dann die Platte *Z* auf und verstärkt das Feuer, bis die Retorte überall dunkelrothglühend ist. Hierauf läßt man Chlor eintreten, verschließt aber die Defnung *W* nicht eher, und läßt den Dampf nicht eher in die Kammer *L* gelangen, bis aus der Defnung *Z* sehr reichliche Dämpfe von Chloraluminium heraus-

treten. Wenn die Operation gut geht, so setzt sich fast alles Chloraluminium als feste dichte Masse an den Deckel *M* an. Deville erhielt auf diese Weise einmal eine dichte plattenförmige Masse von Chloraluminium, welche fast 50 kg wog, nicht viel weniger als 1 dm Dicke hatte und aus dicht zusammenliegenden schwefelgelben Krystallen bestand. Wenn man annehmen kann, daß die Masse in der Retorte bis auf 30 cm Höhe erschöpft ist, öffnet man *x*, läßt die erschöpfte Masse herausfallen und bringt durch *W* neue Masse in die Retorte. Das Heruntergehen der Masse in der Retorte erfolgt ganz von selbst. Die Wände der Retorte werden bald angegriffen, wenn man nicht Sorge trägt, die Masse um das Porcellanrohr herum, welches das Chlor zuleitet, oft zu erneuern. Die Retorte muß an ihrem unteren Ende, da wo sie der Hitze am meisten ausgesetzt ist, mit einer Schicht feuerfester Steine umgeben sein, um sie dadurch zu schützen.

Die Dimensionen des Apparats waren, nach Deville's Angabe, offenbar schlecht berechnet, denn nach der Größe der Retorte, welche 200 kg Masse faßte, wäre der Chlorentwicklungsapparat bei weitem zu klein, statt der vier gleichzeitig arbeitenden Flaschen wären

dreißig erforderlich gewesen (oder eine geringere Zahl größerer Apparate), um 250 kg Chloraluminium zu liefern; dann wäre aber die Condensationskammer *L* zu klein gewesen.

Später bediente man sich statt der Gasretorten solcher Retorten, die zur Destillation des Zinks auf den Zinkhütten dienen. Diese haben aber die Unannehmlichkeit, daß die Chamotte, welche zur Anfertigung dient, mit Zink durchdrungen ist, welches als Chlorzink das Chloraluminium verunreinigt. Man benützt jetzt besonders angefertigte Retorten von geeigneter Größe, die man begreiflicher Weise auch horizontal anordnen kann. Zweckmäßig sind an dem Ofen Räume ausgespart, in welchen die verlorene Wärme des Ofens zum Trocknen der Rohmaterialien benutzt wird.

Bei gutem Gang der Operation ist die Verdichtung des Chloraluminiums sehr leicht, es entweicht nur etwas Chlorarsenicum. Die Retorte läßt sich zwei Monate lang benutzen. In der Wand des Retortenofens kann man leicht verschließbare Oeffnungen anbringen, um zu sehen, ob die Retorte irgendwo einen Riß hat, was sich durch eine blaue, die Gegenwart des Chloraluminiums anzeigende Flamme zu erkennen giebt. Kleinere Risse dichtet man mit mit Wasserglas getränktem Asbest.

Das Chloraluminium bildet kleine krystallinische Blättchen, oder dichte krystallinische Platten; in reinem Zustande ist es farblos, gewöhnlich aber durch Spuren von Eisenchlorid oder Chlorschwefel gelblich gefärbt. An der Luft stößt es stechend riechende Dämpfe aus und absorbiert mit großer Begierde Feuchtigkeit, wobei es zu einer Flüssigkeit zerfließt, die auf 1 Mol. Chloraluminium 12 Mol. Wasser enthält. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich leicht unter Wärmeentwicklung. Beim Erwärmen verflüchtigt es sich leicht, ohne vorher zu schmelzen; nur wenn sehr große Massen plötzlich einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, tritt Schmelzung und Kochen ein. Der Dampf condensirt sich zwischen 180 und 185°. Seine Dampfdichte ist nach H. Saint Claire-Deville und Troost¹⁾ 9,34 bei 350° sowohl als auch bei 440°.

Das wasserfreie Chloraluminium wird nach dem Vorgange von Friedel u. Crafts²⁾ mit gutem Erfolge als Condensationsmittel bei der Synthese organischer Verbindungen benutzt. Bei diesen Reactionen tritt wahrscheinlich ein Atom Chlor des Chlorids mit einem Atom Wasserstoff des organischen Körpers zu Chlorwasserstoff zusammen, und es entsteht vorübergehend eine organische Aluminiumverbindung. Z. B. mit Benzol wird die Reaction eintreten:



Ist nun Chormethyl, CH_3Cl , zugegen, so entsteht methylieres Benzol (Toluol), $C_6H_5 \cdot CH_3$, und Chloraluminium, Al_2Cl_6 , wird zurückgebildet.

Das Hydrat, $Al_2Cl_6 + 12H_2O$, bildet sich, wenn wasserfreies Chloraluminium an der Luft zerfließt oder in Wasser gelöst wird, oder Thonerdehydrat mit wässriger Salzsäure gesättigt wird, oder bei der doppelten

Zersetzung von schwefelsaurem Aluminium und Chlorbaryum, wobei es in Lösung geht. Beim Verdampfen der Lösung scheiden sich hexagonale Prismen aus, die unter dem Einflusse der Wärme Wasser und Salzsäure ausgeben und reine Thonerde hinterlassen. Man kann also wasserfreies Chloraluminium nicht durch Verdampfen einer Lösung von Thonerde in Salzsäure darstellen.

Gebüder Löwig haben zur Darstellung von Chloraluminiumlösung folgendes Verfahren angegeben (D. R. P. 2248). Möglichst eisenfreier Bauxit, Kaolin oder andere Thonerdesilicate, auch zum Entfärben gebrauchtes und darauf geglühtes Thonerdehydrat wird fein pulverisirt und mit einer dem Thonerdegehalt entsprechenden Menge Salzsäure in verschlossenen Gefäßen unter hohem Druck erhitzt. Um dabei eine die Einwirkung der Salzsäure beschleunigende Bewegung der Masse zu erzielen, läßt man den gespannten Dampf oder Luft durch ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Rohr einströmen und öffnet am Deckel einen kleinen Hahn so weit, daß immer etwas Dampf oder Luft abfließen kann. In Folge der dadurch erzielten Vermischung der Masse und durch Anwendung sehr concentrirter Salzsäure kann man eine Chloraluminiumlösung von 36° B. und noch größerer Dichte erhalten.

Wenn man Erdalkalialuminate, die durch Glühen von Bauxit mit kohlensauren Erdalkalien erhalten werden, verwendet, so kann man einen Theil der Salzsäure durch so viel Schwefelsäure ersetzen, als nöthig ist, um das Erdalkali zu binden. Aus dieser Chloraluminiumlösung kann man mittelst Erdalkalien oder deren kohlensauren Salzen zweckmäßig colloidale Thonerde fällen (s. oben S. 744).

Thadée Gladysz in Marseille stellt krystallisiertes Chloraluminium ohne Anwendung von Chlor im Großen folgendermaßen her¹⁾ (D. R. P. 21154). Aluminiumchlorid kann ohne Zersetzung eingedampft werden, wenn die Verdampfung unter einem geringeren Druck als dem atmosphärischen vorgenommen wird. Rohes Thonerdesulfat wird zweckmäßig durch das Chlorcalcium der Sodafabriken zersetzt. Die von Gips getrennte Aluminiumchloridlösung wird nach dem Eindampfen bis auf 25 bis 30° B. noch einmal von ausgetrocknetem Gips filtrirt und dann bei einem Druck von 50 bis 55 mm Quecksilber in geschlossenen, verzinneten kupfernen Kesseln weiter eingedampft. Man concentrirt bis zum Eintritt der Krystallisation oder bis zur Trockne. Man kann auch die im Vacuum concentrirte Lösung durch Sättigen mit Chlorwasserstoff zur Krystallisation bringen, wobei Verunreinigungen, wie Eisenchlorid, Manganchlorid, Chlorcalcium, in der Mutterlauge bleiben.

Die wässrige Lösung des Chloraluminiums wird als Antisepticum angewendet.

Mit Chlornatrium verbindet das Chloraluminium sich zu einem Doppelsalz, $Al_2Cl_6 \cdot 2NaCl$. Man erhält es, indem man beide Salze mit einander mischt und gelinde erhitzt, oder indem man bei der Darstellung des Chloraluminiums der Masse von Thonerde und Kohle Kochsalz zusetzt; es verflüchtigt sich dann das Doppel-

¹⁾ Compt. rend. 45, 821.

²⁾ Compt. rend. 84, 1392, 1450.

¹⁾ Techn. chem. Jahrb. 5, 113.

salz und kann durch Condensation gesammelt werden. Auf die letztere Weise wird gegenwärtig das Doppelsalz zur Aluminiumfabrikation, in welcher es das Chloraluminium vollständig verdrängt hat, dargestellt (vergl. S. 708).

Das Natrium-Aluminiumchlorid unterscheidet sich dadurch vom Chloraluminium, daß es weniger begierig Wasser anzieht, daß es zur Verflüchtigung einer weit höheren Temperatur bedarf als dieses, daß es aber leicht schmelzbar ist und daher als Flußmittel beim Zusammenschmelzen des Aluminiums benutzt werden kann.

Ein ähnliches Doppelsalz entsteht beim Zusammenschmelzen mit Chloralium. Außerdem verbindet sich das Chloraluminium mit Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Phosphorchlorid, Phosphororychlorid, den Chloriden des Schwefels, Selen, Tellurs und vielen Metallchloriden.

Schwefelsaure Thonerde, Aluminiumsulfat, concentrirter Alaun, $Al_2(SO_4)_3$. Das wasserfreie Salz erhält man durch Erhitzen des krystallisirten schwefelsauren Aluminiums. Es bildet eine weiße poröse Masse vom spec. Gew. 2,67, die sich nur langsam wieder in Wasser löst. Auf Rothgluth erhitzt, verliert es die gesammte Säure. Ebenso verhalten sich die basischen Salze, welche durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit Ammoniak erhalten werden.

Im Wasserstoffgasstrome gegliht, entwickelt das Sulfat schweflige Säure und Wasser, und es bleibt Thonerde zurück. Salmiak zerlegt es ebenfalls in der Wärme. Mit Schwefel geschmolzen, bildet es unter Entwicklung von schwefliger Säure Schwefelaluminium.

Gewässerte schwefelsaure Thonerde, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, kommt als Federalaun in Vulcanen, Solfataren und auf Alaunschiefer vor. Dies Mineral bildet faserige oder schuppige Massen vom spec. Gew. 1,6 bis 1,8 und Härte 1,5 bis 2. Man kann das Salz durch Auflösen von Thonerde in Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung darstellen. Es wird fabrikmäßig bereitet, da es ebenso wie der Alaun eine ausgebehnte gewerbliche Anwendung erfährt. Die Darstellungsmethoden werden unter dem Abschnitt „Alaun“ beschrieben werden.

Es krystallisirt nur schwierig in weißen monoklinen Tafeln oder Nadeln von Perlmutterglanz. Bei gewöhnlicher Temperatur entstanden, enthalten die Krystalle 18 Mol. Wasser (48,5 Proc.), bei niedriger Temperatur 27 Mol. (58,8 Proc.). Das Salz mit 18 Mol. Wasser hat das spec. Gew. 1,767 bei 22°. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst im Krystallwasser, bläht sich auf und hinterläßt poröses wasserfreies Salz, auf Rothgluth erhitzt, reine Thonerde.

Es löst sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol, leicht in warmer Salzsäure; aus letzterer Lösung krystallisirt es beim Erkalten in schönen Tafeln.

Margueritte-Delacharlonny giebt an, daß das Hydrat des Aluminiumsulfats nicht 18, sondern 16 Mol. Wasser enthalte, also $Al_2(SO_4)_3 + 16H_2O$, und nicht hygroskopisch sei, sondern effloresciren¹⁾.

C. Neuß¹⁾ hat die Dichtigkeit der Lösungen von reinem und käuflichem Aluminiumsulfat bestimmt. Das dabei benutzte chemisch reine Salz enthielt 40,27 Proc. Wasser.

p	Dichte d der Lösungen von käufl. Aluminiumsulfat von der Zusammensetzung:	
	d bei 15°	d bei 15°
1	1,017	1,0069
2	1,027	1,0141
3	1,037	1,0221
4	1,047	1,0299
5	1,0569	1,0377
6	1,0670	1,0416
7	1,0768	1,0481
8	1,0870	1,0592
9	1,0968	1,0650
10	1,1071	1,0730
11	1,1171	1,0794
12	1,1270	1,0860
13	1,1369	1,0960
14	1,1467	1,1059
15	1,1574	1,1097
16	1,1668	1,1169
17	1,1770	1,1199
18	1,1876	1,1269
19	1,1971	1,1339
20	1,2074	1,1440
21	1,2168	1,1488
22	1,2274	1,1589
23	1,2375	1,1628
24	1,2473	1,1689
25	1,2572	1,1798

Eine concentrirte Lösung der schwefelsauren Thonerde ist ein gutes Reagens auf Kaliumsalze, indem dabei Kalialaun, $Al_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, sich krystallinisch ausscheidet, da dieses Salz im Ueberfluß der concentrirten Aluminiumsulfatlösung unlöslich ist. In Lösungen, welche weniger als 7 Proc. Aluminiumsulfat enthalten, ist der Kalialaun aber ziemlich löslich, was bei der Alaunfabrikation zu beachten ist.

Basische Sulfate. Wenn eine wässrige Lösung von neutraler schwefelsaurer Thonerde oder von Alaun mit Ammoniak gefällt wird, so hat der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung $Al_2(SO_4)(OH)_4 + 7H_2O$ (Berzelius). Diese Verbindung ist das in Thonlagern vorkommende Mineral Aluminat, welches weiße erdige Massen von der Dichtigkeit 1,705 bildet. Wenn man eine kalte Lösung von Aluminiumsulfat mit einer zur vollständigen Zersetzung ungenügenden Menge Ammoniak versetzt, so bildet sich allmählig ein compacter Niederschlag, der nach Vlen²⁾ die Zusammensetzung $3Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 20H_2O$ hat. Der aus einer Alaunlösung mit kohlensaurem Kalium ohne Anwendung eines Ueberflusses gefällte Niederschlag hat die Formel $2Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$.

Wenn man eine Lösung von essigsaurer Thonerde, die nicht über 0,3 Proc. Thonerde enthält, mit schwefelsaurem Kalium versetzt bei einer Temperatur von 38°,

¹⁾ Techn. chem. Jahresber. 7, 104.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 89, 174.

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 1, 425.

so scheidet sich allmählig ein basisches Sulfat aus, das nach Walter Crum¹⁾ die Zusammensetzung $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ hat. Ein Körper von dieser Zusammensetzung kommt in der Natur vor, der Felsöbanhit, eine krystallinische Masse von der Dichtigkeit 2,33. Ein anderes weißes erdiges Mineral, der Paraluminat, hat ungefähr die Zusammensetzung $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Basische Sulfate von der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ mit verschiedenen Mengen Wasser bilden sich beim Kochen einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit Thonerdehydrat als gummiartige Massen.

Kammelsberg²⁾ hat aus einer mit Thonerdehydrat völlig gesättigten, sehr verdünnten Schwefelsäure nach langer Zeitdauer kleine Nadeln von der Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Durch Kochen einer wässrigen Lösung von schwefelsaurer Thonerde in einer Platinschale und in Berührung mit Zink bildet sich ein körniger Niederschlag $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (Debray³⁾. In der Kälte bildet sich nach längerer Zeit unter sonst gleichen Umständen ein gelatinöser Niederschlag $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$. Ein krystallinisches Salz von derselben Zusammensetzung wurde durch Digestion einer kalten Alaunlösung mit kohlen-saurem Calcium erhalten.

Wenn man Zink und Platin in eine kalte Alaunlösung bringt, so löst das Zink sich allmählig unter Wasserstoffentwicklung, und es fällt ein krystallinischer Niederschlag $8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Die neutrale schwefelsaure Thonerde zeichnet sich durch ihr Vermögen, mit anderen schwefelsauren Salzen Doppelsalze zu bilden, aus. Diese Doppelsalze bezeichnet man mit dem allgemeinen Namen Alaune.

Alaunarten. Unter Alaunen begreift man eine Reihe von octaëdrischen wasserhaltigen Doppelsalzen, deren Repräsentant der Kalialaun, $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Al}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, ist. Ohne Aenderung der Krystallgestalt können für Kalium in die Constitution dieses Alauns eintreten: Natrium, Rubidium, Cäsium, Ammonium, Thallium, sowie gewisse organische Basen, Methylamin, Trimethylamin u. s. w.; für Aluminium: Eisen, Mangan und Chrom; für Schwefelsäure: Selen-, Chrom- und Mangansäure und danach erhalten die Alaune verschiedene technische Bezeichnungen. So ist in dem Kalium-, Natron- und Ammoniakalaun das Sulfat dieser Alkalimetalle mit Aluminiumsulfat verbunden; Eisen- und Chromalaun enthalten Kalium- oder Ammoniumsulfat in Verbindung mit Eisen- oder Chromoxydsulfat, welche letztere an die Stelle des Aluminiumsulfates getreten sind. Die aus Aluminiumsulfat und den Sulfaten von Eisenoxydul, Manganoxydul, Zink und Magnesium bestehenden Alaune gehören wohl ihrer Zusammensetzung, nicht aber ihrer Krystallform nach hierher.

Zu den technisch wichtigen Alaunsorten gehören der Kalium- und Ammoniakalaun; der Natronalaun hat wenig Bedeutung. Als aluminiumreichere Verbindungen sind neuerdings statt der ersteren Alaune das

Thonerdesulfat (concentrirter Alaun, kalifreier Alaun, löslicher Alaun, Aluminat), sowie auch Natronaluminat mehrfach an die Stelle getreten.

Kalialaun, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$. Eigenschaften. — Der Kalium- oder gewöhnliche Alaun hat 1,724 spec. Gew., ist in Alkohol unlöslich und in heißem Wasser löslicher als in kaltem, wie die in nachfolgender Tabelle von Poggiale¹⁾ aufgestellten Lösungsverhältnisse ergeben:

100 Theile Wasser lösen von Kalialaun

bei	im krystall. Zustande	im wasserfr. Zustande
0° C.	3,90	2,10
10 "	9,52	4,99
20 "	15,13	7,74
30 "	22,01	10,94
40 "	30,92	14,88
50 "	44,11	20,09
60 "	66,65	26,76
70 "	90,67	35,11
80 "	134,47	45,66
90 "	209,31	58,64
100 "	357,48	74,53

In runden Zahlen angegeben, löst sich der Alaun in 7 bis 8 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in $\frac{1}{3}$ siedenden Wassers. Da 100 Th. Wasser von 17° von Kalialaun 13,5 Th., von Rubidiumalaun 2,27 Th. und von Cäsiumalaun 0,619 Th. lösen, so lassen sich die Alaune zur Trennung der Alkalimetalle anwenden. Die aus einer heiß bereiteten Lösung sich auscheidenden Krystalle sind meist mehr oder weniger verzerrte Oktaeder, zuweilen kommen Combinationen derselben mit Würfeln und Granatoedern vor.

Fügt man zur Alaunlösung noch ein anderes Salz, eine Säure oder eine Base, so erhält man nach Benutzung veränderte oder ganz verschiedene Krystalle. Durch Salpetersäure werden die vier Ecken des Oktaeders abgestumpft; durch Salzsäure erhält man Oktaederflächen; Bor säure bewirkt die Bildung von Würfelflächen, dasselbe einige Tropfen kohlen-saures Kali oder Ammoniak oder ein sonstiges kohlen-saures Salz, als Pulver in die Flüssigkeit gerührt. Kopp und R. Weber haben dieses Verhalten von aus einer Lösung in Salzsäure abgeschiedenen Alaunkrystallen bestätigt und Fannetaz fand an solchen die Flächen des Würfels, Oktaeders, Rhombendodekaeders und Pentagondodekaeders. Mit Jodwasserstoffsäure erfolgen Krystalle mit nur Flächen des Oktaeders und Pentagondodekaeders. Etiahy erhielt aus einer mit Potasche versetzten Alaunlösung völlig ausgebildete Rhombendodekaeder. Favre und Balson haben eine krystallinische Dissociation einiger Alaune beobachtet.

Eine bei 100° gesättigte Lösung giebt beim Erkalten nur Oktaeder, dagegen in geschlossenen Gefäßen bei höheren Temperaturen gesättigt, Rhombendodekaeder und Trapezoeder.

Der Alaun hat einen süßlich zusammenziehenden Geschmack, saure Reaction, löst, ähnlich wie Schwefelsäure, manche Metalle, z. B. Eisen und Zink, unter

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 89, 174.

²⁾ Pogg. Ann. 43, 583.

³⁾ Bull. soc. chim. 7, 9.

¹⁾ Ann. chim. phys. (3) 8, 467.

Wasserstoffentwicklung und Bildung eines basischen Salzes auf und verwittert etwas, aber sehr langsam, in trockener Luft unter Aufnahme von Ammoniak, woher er im Handel oft milchweiß undurchsichtig vorkommt. Bis zu 61° C. erhitzt, verliert der Alaun 18 Mol. Wasser, bei 92° C. schmilzt er in seinem Krystallwasser und bleibt noch längere Zeit flüssig, bevor er erstarrt. Schon bei 100° wird der Alaun, nach Kraut, wasserfrei (gebraunter Alaun), ohne Schwefelsäure zu verlieren und seine Löslichkeit in Wasser merklich einzubüßen. Bei stärkerem Erhitzen wird derselbe in Wasser schwerlöslicher. Solcher gebrannter, als Azymittel angewendeter, Alaun wird in unglasirten irdenen, nicht in eisernen Gefäßen dargestellt, welche wenigstens 20mal größer sein müssen als das Volum des angewendeten Alauns. Das Erhitzen geschieht entweder über freiem Feuer oder zunächst bei 40 bis 50° C., dann im Wasserbade während einiger Tage, zuletzt kurze Zeit unter Umrühren im Sandbade. Gut gebrannter Alaun, eine poröse, schwammige Masse, löst sich langsam, aber vollständig in destillirtem Wasser auf; bei zu hoher Temperatur gebrannt, bleibt ein Rückstand von Thonerde. Derselbe giebt beim Glühen mit Mehl oder Kohle eine pyrophorische Masse (Homberg's Phosphor).

Einer höheren Temperatur ausgesetzt, entläßt der Alaun die mit der Thonerde verbundene Schwefelsäure fast ganz, und zwar theils dampfförmig, theils als schweflige Säure und Sauerstoff, und es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Kalium und Thonerde, bei Weißglühhitze Kaliumaluminat zurück. Werden Alaunkrystalle der Destillation unterworfen, so geht eine saure Flüssigkeit, der sogenannte Alaungeist oder Alaunspiritus der Alchimisten, eine wässrige Flüssigkeit mit Schwefelsäure und schwefliger Säure, über.

Ein wasserfreier unlöslicher Alaun kann auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf krystallisirten Alaun in der Wärme erhalten werden. Unter Wasser verwandelt sich dieses Product in 8 bis 10 Tagen wieder in oktaedrischen Alaun. Auch durch Schmelzen von Thonerde mit saurem schwefelsaurem Kalium erhält man wasserfreien Alaun, der beim Behandeln der Schmelze mit heißem Wasser in Form kleiner sechsseitiger Krystalle zurückbleibt (Salmiakporstmar).

Neutraler und basischer Alaun. Mit Chlorkalium oder Chlornatrium erhitzt, entwickelt Alaun Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure), in concentrirter Lösung aber, mit Chlorkalium gekocht, läßt er unter Entweichung von Chlorwasserstoffsäure einen schwer löslichen basischen Alaun absetzen; mit Chlornatrium schwieriger und mit Salmiak fast gar nicht.

Versezt man eine Lösung von Alaun in 20 Th. Wasser nach und nach mit Ammoniak, so bildet sich ein weißer gelatinöser Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit destillirtem Wasser und starkem Glühen reine Thonerde liefert. Die frisch gefällte Erde löst sich leicht in Schwefelsäure und läßt bei dem Abdampfen neutrale schwefelsaure Thonerde zurück, die nur 2 Th. kalten Wassers zur Lösung bedarf. Wenn man zu einer Flüssigkeit, die dieses Salz enthält, nur so viel Ammoniak fügt, daß der entstandene Niederschlag durch Hinzufügung einer neuen Menge des Fällungsmittels noch vermehrt wird, oder so viel, daß die Flüssigkeit noch nicht nach Ammoniak riecht, so bildet sich, statt der reinen Thonerde, basisch-schwefelsaure Thonerde in Form eines weißen amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlages, der dreimal so viel Thonerde enthält, wie das neutrale schwefelsaure Salz. Wird frisch gefällte Thonerde in einer Lösung von Alaun gekocht, so verbindet sich ein Theil der Erde mit dem Salze und bildet dann die drittel-basisch-schwefelsaure Thonerde (unlöslicher Alaun), die außerdem noch entsteht, wenn man eine siedende Alaunlösung durch kohlen saure Alkalien unvollständig zersetzt, in welchem letzteren Falle sie aber durch einen Ueberschuß von Alkali wieder aufgelöst wird.

In der Technik sogenannter neutraler Alaun, $K_2SO_4 \cdot Al_2$ $3SO_4 \cdot Al_2(OH)_6$, richtiger basischer Alaun, bildet sich, wenn man eine Lösung von Alaun kalt mit Thonerdehydrat digerirt, oder wenn man einer Auflösung von Alaun eine Lösung von kohlen saurem Kalium oder Natrium in kleinen Antheilen zusetzt. Der sogleich unter Entweichen von Kohlen säure entstehende Niederschlag löst sich im Anfange wieder auf; ist aber der Auflösung so viel von den kohlen sauren Alkalien wie möglich zugesetzt, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen, so nennt man die Auflösung einen neutralen Alaun.

Beim Erhitzen der Lösung des neutralen Alauns auf 40° scheidet sich der oben erwähnte unlösliche, noch basischere Alaun (künstlicher Alunit, unlöslicher Alaun) als $K_2SO_4 \cdot Al_2$ $3SO_4 \cdot 2Al_2(OH)_6$ ab, während gewöhnlicher Alaun in Lösung bleibt.

Der neutrale und unlösliche Alaun lassen sich als Verbindungen des gewöhnlichen Alauns mit einer geringeren oder größeren Menge Thonerdehydrat ansehen, welches letztere beim Glühen sein Hydratwasser abgiebt, so daß sich aus geglühtem natürlichen Alaun durch Digestion mit Wasser gewöhnlicher Alaun ausziehen läßt, während Thonerde im Rückstande bleibt.

Läßt man eine Alaunlösung, die wenig neutralen Alaun enthält, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man Alaunkrystalle in Würfeln, sogenannten cubischen Alaun, der zuweilen auch unter dem aus Italien (gewöhnlich als römischer Alaun) importirten Alaun mit oktaedrischen Krystallen sich zusammenfindet.

Nach Berzoz und d'Arcet¹⁾ liefert dieser cubische Alaun Oktaeder, wenn man ihn bei 43° auflöst und krystallisiren läßt; beim Erhitzen der Lösung von cubischen Krystallen über 40° soll nach denselben eine Trübung und die Abscheidung eines basischen Salzes stattfinden, wonach der cubische Alaun in seinem Verhalten und seiner Zusammensetzung dem neutralen Alaun gleicht und mehr Thonerde enthalten müßte, als der oktaedrische. Nach Untersuchungen von Otto und v. Hauer sind aber beide Alaunarten in ihrer Zusammensetzung gleich; der cubische scheidet beim Erhitzen kein basisches Salz ab und ist nur eine Combination mit vorherrschenden Würfel flächen. Löwel hat in dieser Beziehung um-

¹⁾ Ann. chim. phys. (3) 25, 257.

fangreiche Versuche angestellt, welche ebenfalls die letztere Ansicht bestätigen.

Derselbe glaubt, daß der Umstand, welcher die Ablagerung von cubischen Alaunen veranlaßt, von einer Wirkung des durch die Lösung des thonerdehaltigen Alauns auf seine Moleküle ausgeübten Contacts, in deren Mitte er gebildet und nach und nach abgelagert wird, bedingt ist.

Der durch seine Reinheit ausgezeichnete römische Alaun (dessen Darstellung siehe später) kommt im Handel gewöhnlich in kleinen Krystallen vor, welche meist ein bestäubtes abgeriebenes Ansehen haben und zuweilen von einer beigemengten oder anhängenden eisenoxydhaltigen Erde röthlich gefärbt erscheinen. Diese Alaunsorten enthalten, neben oktaedrischen Krystallen, mehr oder weniger cubische. Die kleinen, nicht zusammenhängenden, häufig sehr scharf ausgebildeten und röthlich gefärbten Krystalle deuten darauf, daß sie nicht durch Abkühlung, sondern durch langsame Verdunstung in der Wärme aus einer durch Schlamm getrübbten Flüssigkeit abgeschieden sind.

Eine Nachbildung des römischen Alauns findet wohl auf diese Weise statt, daß man eine Alaunlösung mit so viel Potasche oder Soda versetzt, daß ein geringer bleibender Niederschlag von basischem unlöslichen Alaun entsteht. Setzt man dieses unter häufigem Umrühren längere Zeit der Luft aus, so scheidet allmählig der unlösliche Alaun das in Lösung befindliche Eisenoxyd ab, und es entsteht eine eisenfreie Lösung, welche beim Verdampfen einen sehr reinen Alaun liefert. Durch Ueberziehen der Krystalle in einer rotirenden Tonne mit Ziegelmehl ertheilt man denselben die röthliche Farbe des römischen Alauns.

Manche Sorten des letzteren kommen aber auch in größeren Stücken mit faseriger Structur, undurchsichtig weißer Farbe und mattem, zerriebenem Ansehen im Handel vor.

Der Alaun wird besonders in der Färberei als Beize angewendet. Sein Handelswerth ist seinem Eisengehalt umgekehrt proportional. Letzterer wird um so geringer, je öfter man den Alaun umkrystallisirt. Auch kann man das Eisenoxyd aus eisenhaltigem Alaun dadurch abscheiden, daß man die Lösung des letzteren mit wenig kohlen-saurem Kali versetzt und mit dem dadurch niedergeschlagenen basischen Alaun digerirt. Dabei geht Thonerde in Lösung und Eisenoxyd fällt aus.

Der wesentliche Bestandtheil im Alaun ist die schwefelsaure Thonerde, welche aber bei ihrer leichten Löslichkeit in Wasser (1 Th. davon in 2 Th. kaltem Wasser) und ihrer schweren Krystallisirbarkeit sich nur schwierig von Eisen befreien läßt. Man scheut deshalb meist nicht die Kosten und verbindet dieses Salz mit schwefelsaurem Kalium zu einem in Wasser schwerer löslichen und durch wiederholte Krystallisation — selbst bei unreineren, aber wohlfeileren Rohmaterialien — leichter und vollständiger von Eisen zu befreienden Salze, dem Alaun, dessen äußere Form schon die Garantie für die gleichmäßige chemische Zusammensetzung liefert.

Man zieht deshalb in Färbereien meist noch den Alaun, obgleich der unwirksame Bestandtheil darin, das schwefelsaure Kalium, der theuerste ist und durch die

Menge des vorhandenen Krystallwassers das Gewicht des wirkenden Stoffes sehr vermehrt wird, der schwefelsauren Thonerde vor.

Da Ammoniak- und besonders Natronalaun in Wasser leichter löslich sind als Kalialaun, so sind erstere weniger leicht eisenfrei zu erhalten als letzterer, und man zieht deshalb zur Erzeugung zarter Farben den eisenfreien Kalialaun allen anderen Thonerdeverbindungen vor.

Ein Eisengehalt im Alaun ertheilt bei Anwendung desselben als Beize, z. B. der Baumwolle in der Krappfärberei, einen stilla Farbenton, statt des beabsichtigten Rosa. Man giebt deshalb in der Schönfärberei dem fast eisenfreien römischen Alaun den Vorzug. Bei den mittleren Sorten pflegt der Eisengehalt zwischen zwei bis drei Tausendtheilen zu schwanken und dann schon in der Färberei nachtheilig zu wirken. Alaun mit $\frac{1}{1000}$ Eisenoxyd ist für feinere Farben, namentlich auf Seide und Baumwolle, nicht brauchbar.

Die empfindlichsten Reagentien auf Eisen im Alaun sind Rhodankalium, Gerbsäure und Blutlaugensalz. Bei dem allgeringsten Eisenoxydgehalt erzeugt Rhodankalium eine röthlichgelbe, bei mehr Eisenoxyd eine intensiv blutrothe Färbung; Eisenoxydul wird davon nicht angezeigt. Blutlaugensalz, etwas weniger empfindlich, giebt bei Vorhandensein von Eisenoxydul einen bläulichweißen, bei Eisenoxyd einen blauen Niederschlag, Eisenkaliumcyanid resp. ein blaues Präcipitat oder kein Präcipitat und eine bläuliche Färbung. Zeigt sich nach dem Zuzage des Blutlaugensalzes sogleich oder nach einigen Minuten eine blaue Färbung (z. B. in manchen deutschen, englischen und französischen Alaunen), so ist der Eisengehalt in der Färberei schädlich. Bei römischem Alaun tritt die Färbung erst nach 2 bis 3 Stunden hervor und deutet dann auf einen nicht zu fürchtenden Eisengehalt. Bei mehrmals umkrystallisirten Sorten ist oft nach 12 bis 24 Stunden noch kein blauer Niederschlag bemerkbar, und es ist das dann ein Zeichen völliger Reinheit, wie beim neapolitanischen Alaun.

Da, wie vorhin (S. 763) angegeben, Alaun ähnlich wie Schwefelsäure wirkt, so entsteht beim Erwärmen einer mit Blutlaugensalz versetzten Alaunlösung — auch bei Abwesenheit von Eisen — ein bläulichweißer oder grünlichweißer pulveriger Niederschlag, wie mit Schwefelsäure, welcher nach Everitt, Mitscherlich und Williamson aus $KCy + FeCy_2$ besteht. Gleichzeitig findet eine Ausscheidung von voluminösem Thonerdehydrat statt, indem ein Theil des Thonerdesalzes seines Lösungsmittels beraubt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt diese Reaction nicht ein; es muß deshalb die Prüfung des Alauns auf Eisen mit Blutlaugensalz in der Kälte vorgenommen werden. Schon 0,03 Proc. Eisenoxyd geben sich nach Seger in großkrystallisirtem Alaun, wenn derselbe keine gelbliche Färbung von basischen Salzen oder eingetrockneter Mutterlauge besitzt, an der violetten Färbung zu erkennen, welche besonders bei durchgehendem directem Sonnenlichte sich an den freien Oktaederecken zeigen. Der Alaun ist von metallischen Verunreinigungen frei, wenn auf Zusatz von Weinsäure, darauf Ammoniak im Ueber-

schuß und Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff feinerlei Färbung eintritt.

Die Zusammensetzung des reinen künstlichen Alauns ergibt sich aus nachstehenden Analysen:

	Thompson	Thenard	Vauquelin	Berechnet
Kali	9,86	10,02	10,40	9,95
Thonerde	11,09	12,53	10,50	10,83
Schwefelsäure	32,85	26,04	30,52	33,71
Wasser	46,20	51,41	48,58	45,51
	100,000	100,00	100,00	100,00

Die deutschen und theilweise auch die englischen Alaune enthalten Kali, manche englischen, sowie die französischen und belgischen Ammoniak, oder Kali und Ammoniak zusammen. Selbst die besseren Alaune enthalten etwas Eisen, z. B. der Lütticher 0,001, der von Javelle bei Paris 0,0008, von Aveyron 0,0011, der englische 0,0012. Wie bereits bemerkt, hinterläßt der römische Alaun beim Auflösen einen röthlichen Schlamm, und der als Eisenalaun vorhandene lösliche Theil Eisenoxyd beträgt höchstens 0,0005. Nur der neapolitanische Alaun ist eisenfrei.

Nach der deutschen Pharmacopöe, darf nur der Kalialaun, nicht aber der Ammoniakalaun in den Officinen Verwendung finden.

Darstellung des Kalialauns. Die zur Darstellung des Alauns angewandten Materialien sind entweder:

1. solche, in denen sämmtliche zur Alaunbildung erforderlichen Bestandtheile enthalten sind (natürliche Alaune, Alaunstein, manche Alaunschiefer) oder
2. solche, welche nur die zur Bildung von schwefelsaurer Thonerde erforderlichen Elemente enthalten und einen Zusatz von Alkali erfordern (die meisten Alaunschiefer, die Alaunerden, thon- und schwefelhaltige Braun- und Steinkohlen), und
3. solche, welche nur die Thonerde enthalten und denen Schwefelsäure und Alkalien zugesetzt werden müssen (Thon, Kryolith, Bauxit), oder nur Schwefelsäure (Feldspath).

I. Darstellung von Kalialaun aus Materialien, welche sämmtliche zur Alaunbildung erforderlichen Bestandtheile enthalten. Als solche Materialien sind hauptsächlich zu bezeichnen:

A. Natürlich vorkommender Kalialaun. Derselbe ist in reinem Zustande bisher noch nicht vorgekommen, findet sich aber gewöhnlich dem Haarsalz ($Al_2 S_3 O_4 + 18 H_2 O$) beigemengt und geht auch wohl in Manganalaun (Analyse a, b) und Eisenoxydulalaun (Analyse c, d, e) über. Derselbe ist als secundäres Erzeugniß in vulcanischen Gegenden durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Trachytgesteine und Laven entstanden, welche Thonerde und Kali enthalten, und findet sich dann in Form einer ausgewitterten weißen flockigen Masse, z. B. auf der Insel Sicilien und den in der Nähe der nördlichen Küste Siciliens gelegenen Inseln (Volcano und Milo), vorzugsweise in der Alaungrotte auf dem Cap von Miseno und in der Solfatara bei Neapel. Nach Dana findet sich auch Alaun im

östlichen Theile von Tennessee in größeren Massen. Nach Laproth waren in einem Salzgemenge vom Cap Miseno 47 Proc. krystallisirter Alaun, 2,5 Proc. Gips und 12 Proc. unlösliche Stoffe enthalten, der Rest bestand aus Haarsalz.

Einen ähnlichen Ursprung haben die Alaungebilde in den Brandfelderu der Steinkohlenlager, z. B. zu Duttweiler im Saarbrückischen und in Frankreich im Departement des Aveyron. Dieffenbach fand in Neuseeland einen See, dessen Wasser Alaun enthielt. Manganalaune vom großen Salzsee in Utah ergaben nach Smith (Analysen a und b) Eisenalaun, (Federalaun) von Mörnsfeld in Rheinbayern nach Kammelsberg (Analyse c) und von Puzzuoli nach Dufrenoy (d) und Abich (e) einen Kaligehalt:

	a.	b.	c.	d.	e.
Schwefelsäure	35,85	35,92	36,03	45,67	48,32
Thonerde	10,40	10,65	10,91	3,27	2,20
Manganoxydul	2,12	2,41	—	—	—
Eisenoxydul	—	—	9,37	23,69	11,60
Eisenoxyd	0,15	0,09	—	—	17,65
Magnesia	5,94	5,65	0,23	— NaO	0,25
Kali	0,20	0,20	0,43	5,47	4,04
Wasser	46,00	46,75	45,03	15,77	15,94

Eine vollständige Zusammenstellung sonstiger Alaunanalysen giebt Kammelsberg's Handbuch der Mineralchemie.

Zur Darstellung von Alaun wird zu Solfatara die alauhaltige verwitterte Lava von der Härte des Mergels in bleiernem Kesseln von 785 mm Tiefe und Weite, welche unter Bedachung in die Erde eingegraben sind, mit Wasser digerirt. Ohne sonst Feuer zu Hülfe zu nehmen, benutzt man als Wärmequelle die in dieser Gegend auf 40° steigende Temperatur des Bodens. Nachdem sich die Lösung geklärt, läßt man sie zur KrySTALLISATION verdampfen und krystallisirt die gebildeten kleinen, mit einem röthlichen Schlamm umgebenen, theils cubischen Krystalle (S. 767) nochmals um, oder trennt sie durch Waschen mit frischer Alaunlauge unvollkommen davon. Das Quantum dieses, im Handel wegen seiner fast absoluten Reinheit sehr beliebten Productes (neapolitanischer Alaun) ist im Verhältniß zum Verbrauch dieses Salzes in Europa sehr gering.

B. Alaunfels und Alaunstein (Alunit, Alaunspath¹⁾). Der Alaunfels ist eine durch Wirkung vulcanischer schwefliger Säure oder von Schwefelwasserstoffgas und Wasserdämpfen auf Trachyt (Feldspathlava) gebildete poröse Gebirgsart, welche in untergeordneten Lagern im Trachyt, Bimssteinconglomerat und ähnlichen vulcanischen Gebirgsarten im Ganzen nur an wenig Orten auftritt, z. B. zu Tolfa bei Civita-Vecchia im Kirchenstaate, zu Montione im Herzogthum Piemont, im Beregher und Zempliner Comitatz, besonders bei Tokay in Ungarn, auf den Inseln Milo, Argentinia und Ripoligo im griechischen Archipel, am Mont d'Or in Frankreich, zu Samsin in Kleinasien zc.

Dieser Alaunfels besteht im Wesentlichen aus einem dichten, bisweilen krystallinisch-körnigen Gemenge von

¹⁾ Literatur des Alaunsteins in Erdmann's Journ. für prakt. Chem. 72, 482.

Alaunstein (Alunit) und Quarz, von gelblich-graulich-, röthlich-, bräunlich- und grünlich-weißer Farbe, in welchem noch andere Einmengungen, wie Schwefeleisen, Eisenoxyd, Manganerze, Chalcedon etc. vorkommen. In dem Alaunfels und Trachyt findet sich der Alaunstein entweder in kleinen feinkörnigen Krystallen von rhomboedrischer Form, oder in erdigen, dichten Aggregaten auf Gängen, vorzüglich in Klüften und Drusenräumen mit Quarz mehr oder weniger gemengt (Tolfa, Mont d'Or, Puy de Lancy, Auvergne, griechische Inseln), ferner derb und porös in den vulcanischen Gebirgen Ungarns (z. B. Beregszász, Muzsaj). Das äußere Ansehen läßt beim Durchforschen der Trachytgebirge nicht immer den Alaunstein erkennen. Zu diesem Zwecke muß das Gestein gebrannt, ausgelaugt, die Lauge verdampft und abgekühlt werden, wobei bei Vorhandensein von Alaunstein Alaunkrystalle anschießen. Außer zu Tolfa findet sich eine Nutzung des Alaunsteins zu Alaun in Ungarn bei Beregszász, sowie in Kleinasien zwischen Samsun und Chabsana-Karhissar, wo man nach einem rohen Verfahren 20 bis 30 Proc. Alaun aus dem Gestein gewinnt.

Nach Coquand bildet sich der eisenfreie Alaunstein in den Solfataren Toskanas aus den Kalksteinen untergeordneten Schiefem dadurch, daß sich lösliche Eisenverbindungen erzeugen, welche beständig ausgewaschen werden, und unlöslicher Alunit zurückbleibt.

Nach neueren Analysen enthalten der römische und ungarische Alaunstein, welche dieselbe Form haben, dieselbe Zusammensetzung von Alaun und Thonerdehydrat = $K_2SO_4 \cdot Al_2 \cdot 3SO_4 + 2Al_2(OH)_6$, weichen aber im Wassergehalte ab, indem ersterer (A.) 9 und letzterer (B.) 6 Mol. Wasser enthält bei folgender procentischer Zusammensetzung:

	A.	B.
Schwefelsäure	36,18	38,53
Thonerde	34,84	37,17
Kali	10,66	11,35
Wasser	17,32	12,95

Die unten folgenden Analysen l. und o. entsprechen der Zusammensetzung A., die Analysen i. und m. der Zusammensetzung B. Aeltere Analysen weichen zum Theil von dieser Zusammensetzung ab und weisen namentlich einen größeren Thonerdegehalt nach, was wahrscheinlich von einer Beimengung von Thonerdesulfat im Alaunfels herrührt.

Nach den Analysen von Kammelsberg und Cordier ist der Alaunstein als eine in Wasser unlösliche Verbindung von gewöhnlichem Alaun mit Thonerdehydrat oder als sehr basischer unlöslicher Alaun (S. 766) zu betrachten, aus welcher sich ersterer durch Wasser ausziehen läßt, nachdem durch Glühen das Thonerdehydrat zerstört worden.

Analyse von Alaunfels.

	Tolfa		c.	d.
	a.	b.	Beregszász, Ungarn	Gleichenberg in Steyerem.
	Bauquelin	Klaproth	Klaproth	Friedau
Kieselsäure	24,00	56,5	62,25	50,71
Schwefelsäure	25,00	16,5	12,50	16,50
Thonerde	43,92	19,9	17,50	19,06
Kali	3,08	4,0	1,00	3,97
Eisenoxyd	—	—	—	1,13
Kalk	—	—	—	0,56
Magnesia	—	—	—	0,41
Kiesels. Kali	—	—	—	0,31
Schwefelsaure Magnesia	—	—	—	0,09
Chlormagnesium	—	—	—	0,03
Wasser	4,00	5,0	5,00	7,23

Analysen von Alaunstein.

	Tolfa			h.	i.	k.	l.	m.	n.	o.
	Kammelsberg	Witscherlich	Cordier	Beregszász Berthier	Muzsaj Kammelsberg	Montioni, Toskana Collet-Des-cotils	Muzsaj	Milo Sawage	Mont d'Or Cordier	Zabreze, Oberischle. Löwig
Kieselsäure	1,94	—	—	26,5	26,88	—	12,57	19,0	28,40	—
Schwefelsäure	36,94	38,63	35,50	27,0	28,91	35,6	36,93	31,0	27,00	36,06
Thonerde	34,02	36,83	39,65	26,0	27,15	40,0	39,15	30,0	31,80	34,53
Eisenoxyd	—	—	—	4,0	Spur	—	Ca O 0,49	—	1,44	—
Kali	10,38	8,99	10,02	7,3	7,80	13,8	10,67	9,4	5,80	10,45
Wasser	16,72	12,22	14,83	8,2	9,26	10,6	12,57	10,6	3,72	18,96
Natron	—	1,84	—	—	—	—	Ba O 0,19	—	—	—
Kalk	—	0,70	—	—	—	—	—	—	—	—
Baryt	—	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—

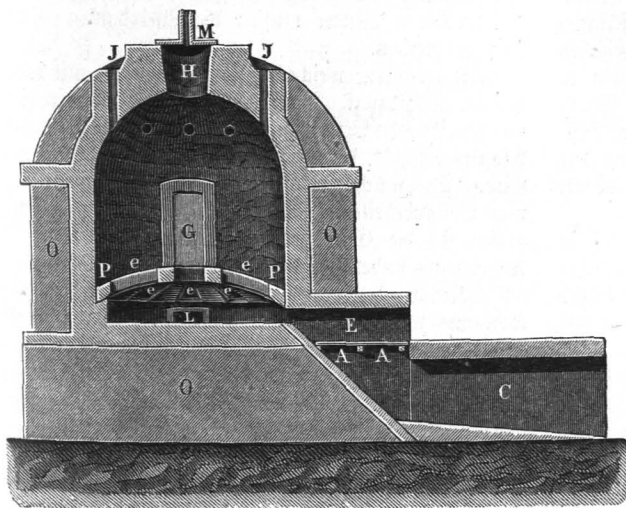
Das specifische Gewicht des Alaunsteins variiert zwischen 2,6 und 2,8; seine Härte ist 3,5. Vor dem

Löthrohr im Glascolben entläßt er Wasser und schweflige Säure, ohne zu schmelzen, und nimmt mit

Kobaltsolution eine schön blaue Farbe an; das krystallisirte Mineral zerkrümelte. Von Wasser wird es gar nicht, von Salzsäure nur wenig angegriffen, ist aber in concentrirter Schwefelsäure, sowie in heißer Kalilauge löslich. Nach dem Glühen läßt sich durch Wasser Alaun ausziehen und der Rückstand ist in Salzsäure löslich. Gewöhnlich enthält der Alaunstein Quarz oder Thonerdesilicate beigemengt.

Die Darstellung des Alauns aus Alaunstein beruht darauf, daß man demselben durch nicht zu starkes Erhitzen, bei der Rothglühhitze noch sehr fern liegender Temperatur, Wasser entzieht, wobei unter Zurücklassung von unlöslicher Thonerde in Wasser löslicher Alaun entsteht (S. 766), wenn man den gebrannten Stein unter beständigem Aufweichen mit Wasser einige Zeit liegen läßt. Man hält das Glühen für beendet,

Fig. 141.



wenn Dämpfe von Schwefelsäure oder schwefliger Säure sich zu entwickeln anfangen, indem sich bei starker Glühhitze auch die schwefelsaure Thonerde des Alauns zerlegt (S. 765). Alle Schwefelsäure ist selbst durch die stärkste Glühhitze nicht zu entfernen. Gut gebrannter Stein nimmt bei der nachfolgenden Verwitterung begierig Wasser auf, nicht aber todt gebrannter Stein.

1. Das Glühen des Alaunsteins oder Alaunfelsens wird in der Weise ausgeführt, daß man die Steinmassen entweder wie in Civita-Vecchia, in Haufen, oder wie zu Tolfa im Kirchenstaate, in niedrigen Schachtföfen, welche an Form den Kalköfen (s. Fig. 141) ähnlich, mächtig glüht. Der 314 mm hoch über dem Boden befindliche Bogen *P* trennt den inneren Raum dieses Ofens, dessen äußere Wände *OO* aus einem Materiale konstruirt sein müssen, welches die Wärme möglichst schlecht leitet, in zwei Abtheilungen, von denen die obere, welche die Stücke des Alaunsteins theils durch die Thür *G*, theils durch die große Oeffnung *H* aufnimmt, mit 8 Zuglöchern *J* versehen ist, denen sich die Röhre *M* in dem Deckel noch als neunter Schornstein anschließt. Die untere Kammer steht mit dem Feuerraum *E* in

Verbindung, welcher sich vor dem Ofen befindet und durch *D* gespeist wird; der Zug kommt aus dem Aschenfall *C* und geht durch den Kof *A*, auf welchem sich das Feuer befindet. *X* ist der Punkt unter dem durchbrochenen Bogen, wo die Flamme in den Ofen gelangt, welche alsdann mittelst der Oeffnung *ccc* mit dem Gestein in Berührung gebracht wird, von wo sie dann endlich durch die Oeffnungen *JJ* im oberen Gewölbe entweicht. — Eine zu starke Hitze muß indessen vermieden werden, denn wenn diese ein schwaches Glühen übersteigt und eine starke Rothglühhitze eintritt, so wird nicht nur das Thonerdehydrat in Thonerde und Wasser zerlegt, sondern eine theilweise Zersetzung der schwefelsauren Thonerde in wasserfreie Schwefelsäure, schweflige Säure und Wasser erfolgt. Soll also kein Verlust erlitten werden, so darf die Temperatur niemals eine gewisse Grenze überschreiten, welche in diesem Falle dadurch beschränkt wird, daß man an den betreffenden Stellen die Zuglöcher *JJ* schließt und die Wärme mehr den etwa noch nicht reichlich erhitzten Stellen zuströmen läßt. Die Uebertretung der angemessenen Temperatur wird, wie bemerkt, durch die Entwicklung schwefligsaurer Dämpfe erkannt, und zeigt sich diese an mehreren Stellen, so wird meistens die Röstung beendet. — Die Oeffnung *L* des Ofens dient endlich zum Reinigen der unteren Kammer, muß aber, sowie auch die Thüren *G* und *H*, während des Heizens möglichst luftdicht verschlossen werden.

Die andere Methode der Röstung, wie sie in Civita-Vecchia angewendet wird, wird in der Weise ausgeführt, daß man den in Stücke zer Schlagenen Alaunstein mit Brennmaterial in Haufen schichtet, dieses anzündet und den Verbrennungsproceß durch Einstechen von Zuglöchern und Bedecken unter denselben Vorichtsmaßregeln leitet.

Ist nun entweder nach jener oder dieser Methode der Röstungsproceß 2 bis 3 Monate lang fortgesetzt, so werden die geglühten Alaunstein- oder Alaunfelsstücke in gemauerten Behältern täglich mehrmals mit Wasser angefeuchtet, und der nach einigen Monaten erhaltene Brei wird in großen Siedepfannen, deren Boden aus Kupfer und der Sturz aus Mauerwerk besteht, mit heißem Wasser ausgelaugt. Harte unlösliche Knollen werden zurückgehalten und nochmals gebrannt, die Schlammmasse wird ausgeschlagen und nochmals mit kaltem Wasser extrahirt. Die bei 40 bis 45° bis 1,114° B. eingedampfte Soolauge wird zur Krystallisation in hölzerne Fässer gebracht, wobei sich ein rosenrother Schlamm (merdacio) mit absetzt, welcher den Krystallen eine charakteristische schwach rosenrothe Färbung ertheilt, beim Auflösen des Alauns in Wasser aber zurückbleibt. Die geklärte Mutterlauge giebt bei weiterem Abdampfen und Abkühlen hauptsächlich cubischen Alaun. Während der neapolitanische Alaun ganz eisenfrei ist, hält der römische Alaun Spuren davon (S. 767), ist aber doch im Handel sehr gesucht.

Das in dem Alaunstein enthaltene Eisenoxyd geht beim Befeuchten des gebrannten Erzes mit Wasser ent-

weder gar nicht in Lösung oder wird, wenn dieses der Fall sein sollte, durch vorhandenen basischen Alaun oder die überschüssige Thonerde dabei wieder ausgeschieden (S. 767). Das Eisenoxyd im echten römischen Alaun ist, wie bereits bemerkt, nur mechanisch beigemengt; es läßt sich jedoch meist durch Rhodankalium auch eine Spur aufgelöstes Eisen darin nachweisen.

Brescius fand im rohen (a) und im gebrannten Alaunstein (b) von Tolfa im Wesentlichen nachstehende Bestandtheile:

	a.	b.
Thonerde	34,981	57,334
Kali	8,011	14,447
Eisenoxyd	2,110	1,219
Schwefelsäure	37,446	22,222
Kieselsäure	1,894	2,437
Wasser	14,444	1,300
	98,886	98,959

Die Analyse b. weist einen zu stark gebrannten Alaunstein nach, aus dem sich durch Wasser alles schwefelsaure Kali, aber zu wenig schwefelsaure Thonerde ausziehen ließ, um Alaun zu geben. Wird der Alaunstein zu schwach gebrannt, so bleibt das noch unzersetzte Thonerdehydrat mit einem Theile des Alauns zu einem basischen Salze vereinigt und ist unlöslich. Nur wenn das Hydrat alles Wasser verliert, erfolgt die größte Ausbeute an Alaun.

2. Zu Munkacs¹⁾ in Ungarn wird Alaunstein von Beregszász (S. 772) in Quantitäten von 4250 bis 5000 kg in Ofen von 1,88 m Höhe über dem Roste und 1,57 m oberem Durchmesser 6 bis 8 Stunden mit 18 bis 22 Proc. lufttrockenem Holze gegliht, in 0,94 bis 1,26 m hohen Haufen unter öfterem Begießen 6 bis 8 Wochen der Verwitterung ausgesetzt, die zerfallene Masse in 0,48 m tiefen, 5,65 m langen Rinnen unter Umrühren in Wasser extrahirt, die Kohllauge von 10 bis 12° B. geklärt, in kupfernen Pfannen auf 33° B. concentrirt, zur Krystallisation gebracht und das erfolgende Product durch Auflösen in Wasser in flachen gußeisernen Kesseln noch zweimal umkrystallisirt in conischen Gefäßen, die den Alaun als abgestumpften hohlen Kegeln ergeben, wenn man Reife und Dauben des Fasses aus einander nimmt. Der Kegeln wird in Stücke zer schlagen, welche dann wohl noch gemahlen werden.

Ganz ähnlich ist nach Mittheilungen von C. M. Kurz²⁾ das Röstverfahren zu Montioni, wo seit den Tagen der Herrschaft Napoleon's I. ein sehr harter und reiner Alunit verarbeitet wird. Da ziemlich große Steine verwendet werden und die Glühtemperatur möglichst niedrig gehalten werden muß (wenn sich schweflige Säure entwickelt, so wird der Stein todt gebrannt), so ist es nicht möglich, mit einmaligem Brennen die ganze Füllung eines Ofens durch und durch zu rösten. Es werden deshalb, wenn der Ofen ausgebrannt ist, die Steine einer Sortirung unterworfen. Der gänzlich geröstete Stein ist bedeutend leichter und poröser als vor dem Brennen, so daß eine Unterscheidung von den unvollkommen ge-

brannten nicht schwierig ist. Letztere werden mit rohen Steinen gemeinschaftlich von Neuem gebrannt. Vollkommen gebrannter Stein differirt um 30 bis 35 Proc. vom Gewichte des rohen. Die Dauer einer Glühung beträgt 6 bis 8 Stunden. 100 Th. rohen Alaunsteins verlangen einen Aufwand von etwa 18 bis 22 Th. lufttrockenen eichenen Holzes als Brennmaterial.

Die durch das Rosten theilweise erreichte Aufschließung wird durch das Verwittern vollendet. Es wird dadurch ein Zustand hervorgerufen, der die Aufnahme aller löslichen Theile vom Wasser vollkommen ermöglicht. Die geglihten Steine werden in 1 bis 1,3 m hohe Haufen, in warmer Jahreszeit niedriger, in kalter höher aufgeschichtet. In 6 bis 8 Wochen ist der größte Theil der Steinmasse vollkommen zerfallen. Nicht zersetzte Steine werden ausgelesen. Frühling und Herbst sind die zur Verwitterung günstigsten Jahreszeiten, da dann Wärme und Feuchtigkeit genügend vorhanden sind. Bei trockenem Wetter müssen die Steinhaufen reichlich begossen werden.

Die zerfallene weiche Masse wird sodann mit heißem Wasser ausgelaugt. In Montioni werden die 3 m tiefen und 2 m breiten Extractionskessel mit 700 kg gebrannten Alunits besetzt, der darin mit Wasser auf 70° erwärmt wird. Die milchig weiße Lauge enthält noch viele thonige Bestandtheile in Suspension. Diese lagern sich in großen in die Erde gegrabenen Reservoirs ab. Die Ablagerung findet sowohl auf dem Boden, als auch an den Seitenwänden derselben statt. Dieser weiße thonige Schlamm wird, mit Wasser angerührt, gern zum Anstrich der Mauern und des Holzes benutzt; das letztere schützt er vor Fäulniß, zum Theil auch vor Verbrennung.

Die geklärte Lauge (von 10 bis 12° B. Concentration) wird sodann in großen kupfernen Pfannen eingedampft, bis die Lauge eine Concentration von 33° B. hat. Auch in diesen Pfannen setzt sich noch ein thoniger, jedoch auch schon alauhaltiger Niederschlag ab, der von Neuem ausgelaugt wird. Die klare Lauge wird in kleine hölzerne Bottiche zur Krystallisation abgelassen. Zur Erleichterung derselben befindet sich in der Mitte ein senkrechter Stab. Nach 3 bis 4 Tagen ist die Krystallisation beendet. Die Mutterlauge wird in größeren Reservoirs sich selbst überlassen, wo dann nach längerer Ruhe eine zweite brauchbare Krystallisation anschießt. Diese besteht hauptsächlich aus cubischem Alaun.

Zum Versandt wird der Alaun in kleine Stücke zer schlagen, wobei natürlich ein Theil in ziemlich feinem, griesförmigem Zustande erhalten wird. Das Publicum in Oesterreich liebt im Allgemeinen möglichst große Alaunstücke, während man in Frankreich und England den Alaun in ganz zerkleineter, fast mehlartiger Form vorzieht, weshalb dort der Alaun oft noch mittelst Mühlen und Walzen zermahlen wird.

In Montioni beträgt die Ausbeute nur 14 bis 15 Proc. des angewendeten Alaunsteins.

3. Aus dem Alunit von Mont d'Or (Puy-de-Dome) erhält man eine größere Ausbeute an octaedrischem Alaun dadurch, daß man den Alunit gliht und in schwefelsäurehaltigem Wasser abschreckt, wo derselbe dann zerfällt und sich Alaunkrystalle absetzen.

¹⁾ Blumenwig, Die Alaunfabrikation der Herrschaft Munkacs in Ungarn. Wien 1668.

²⁾ C. M. Kurz, Polyt. Journ. 210, 358; Hofmann's Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie 2, 622.

C. Manche Alaunschiefer. Der Alaunschiefer ist ein hauptsächlich im Silur und Devon vorkommender, dem Thonschiefer ähnlicher, von Bitumen grau-schwarz gefärbter, matter oder metallisch-bellglänzender Schiefer, mit Ueberresten organischer Körper, gemengt mit Thon, fein zerkleinertem Schwefelkies, sowie etwas kohlenfaurem Kalk und kohlenfaurer Magnesia.

Er bildet, obgleich sein Vorkommen nicht so allgemein, wie das mancher anderen Gebirgsarten, an einzelnen Orten Lager von beträchtlichem Umfange, vorzugsweise in Skandinavien, bei Lautenthal am Harz, bei Garnsdorf und Wetzstein unweit Saalfeld, bei Gräfenenthal in Thüringen, Reichenbach im sächsischen Voigtlande, Schlesien, im Fichtelgebirge, am Niederrhein, in England bei Whitby, in Schottland bei Hurler und Campsie, in der Umgegend von Glasgow, am Ural und in manchen anderen Gegenden, wo er jedoch nicht in hinreichender Menge vorkommt und nicht von praktischem Interesse zu sein scheint.

Nach Forchhammer's Ansicht ist der Alaunschiefer aus der Verwefung von Fucusarten, der Reduktion des in ihnen enthaltenen schwefelsauren Kalis zu Schwefelkalium und dem Niederschlage des im Meerwasser enthaltenen Eisens im Zustande von Eisenties hervorgegangen, welches sich nebst dem Kali mit dem

Thon, den kohligten Substanzen zc. mischte. In schwedischen Alaunschiefern ist Jod gefunden.

Die folgenden Analysen liefern die Zusammensetzung dieser Gebirgsart:

Alaunschiefer, von Erdmann analysirt:

In Säuren lösliche Theile:

	Garnsdorf	Wetzstein
Schwefeleisen	7,533	10,166
Kieselsäure	0,060	0,100
Eisenoxyd	0,966	2,466
Thonerde	1,833	3,166
Kalk	0,400	1,000
Magnesia	Spuren	1,022
	10,792	17,920

In Säuren unlösliche Theile:

Kieselsäure	50,066	52,200
Thonerde	8,900	17,900
Eisenoxyd	1,300	3,366
Magnesia	1,000	1,133
Kalk	Spuren	Spuren
Kohle	22,839	0,803
	84,099 + 10,792	75,402 + 18,920
Verlust	5,103	6,678
	100,00	100,00

Bestandtheile	Fundort unbekannt d'Aubiffon	Dunmeniß, Devonshire Etokes	Gaggenau, Baden Solzmann	Niederjelters, Nassau Wimpf	Goslar (Harz) Fric	Bendorf b. Coblenz Fric	Lehsten, Thüringerwald Fric	Prag Fleischl
Kieselsäure	48,6	59,4	64,34	79,17	60,03	62,83	64,57	67,50
Thonerde	23,5	17,4	23,90	10,42	14,91	17,11	17,30	15,89
Eisenoxyd	11,3	11,6	9,70	6,27	8,94	8,23	7,46	5,85
Manganoxyd	0,5	—	—	—	—	—	—	0,08
Kalk	—	2,1	—	—	2,08	0,83	1,16	2,24
Magnesia	1,6	2,2	—	—	4,22	1,90	2,60	3,67
Kali	4,7	—	—	—	3,87	4,17	1,99	1,23
Natron	—	—	—	—	—	—	—	2,11
Strontian	—	—	—	—	—	—	—	0,30
Kupferoxyd	—	—	—	—	0,28	0,27	0,30	—
Fluorcalcium	—	—	—	—	—	—	—	1,13
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	—	—	
Schwefel	0,1	—	—	—	—	—	—	—
Kohle	0,3	—	—	—	—	—	—	—
Kohlensäure	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	7,6	6,4	2,22	2,78	5,67	4,66	4,62	—
Verlust	1,8	0,9	—	1,36		—	—	—
	100,0	100,0	100,16	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die folgenden Analysen geben die Zusammensetzung einiger Alaunschiefer von Whitby in Yorkshire und von Hurler und Campsie bei Glasgow.

Bestandtheile	Whitby	Richardson	Campfie			Gurlet
	Obere Lage	Untere Lage	Obere Lage	Obere Lage	Untere Lage	Nach Wilson
Schwefeleisen . .	4,20	8,50	Schwefel . . . 22,36 Eisen 18,16	23,44 15,04	Schwefel- kies 9,63	11,13
Kieselsäure . . .	52,25	51,16	— 15,40	15,40	0,47	48,28
Eisenoxydul . . .	8,49	6,11	— —	—	2,18	3,72
Thonerde	18,75	18,30	— 11,35	11,64	18,91	26,96
Kalk	1,25	2,15	— 1,40	2,22	0,40	2,38
Magnesia	0,91	0,90	— 0,50	0,32	2,17	Spuren
Manganoxyd . . .	Spuren	Spuren	— 0,15	—	0,55	—
Schwefelsäure . .	1,37	2,50	— —	—	0,05	—
Kali	0,13	Spuren	— 0,90	—	1,26	0,24
Natron	0,20	Spuren	— —	—	0,21	Wasserstoff . . 1,07
Chlor	Spuren	Spuren	— —	—	—	Kohlenstoff . . 3,98
Kohle	4,97	8,29	Kohlenstoff und Verlust . . . 29,78	Kohlen- stoff . 28,80	—	Stickstoff . . . 6,62
Wasser	2,68	2,00	— —	—	8,54	2,02
Verlust	4,60	8,09	— —	3,13	0,59	—
	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	100,4

Nach vorstehenden Analysen sind die Maunschiefer bald kalihaltig, bald und meistens kalifrei. Durch längeres Aussetzen an die Luft oder durch Rösten bei erhöhter Temperatur — welche z. B. zu Duttweiler in Rheinpreußen durch ein seit 1660 glimmendes Steinkohlenlager, auf welchem Maunschiefer liegt, geliefert wird — oxydirt sich das im Maunschiefer enthaltene Schwefeleisen zu neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd und fünffach basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, welches erstere einen Theil Thonerde in schwefelsaure Thonerde umwandelt und bei einem Kaligehalte des Maunschiefers Maun erzeugt, wonach Schiefer der letzteren Art, die sich aber selten finden, unter diese Abtheilung gehören.

Nur wenige Maunschiefer Schwedens enthalten eine solche Menge von Feldspath fein eingemengt, daß es demnächst, nach Einwirkung der aus dem Schwefeleisen entstandenen Schwefelsäure unter Bildung von Thonerde- und Kalisulfat, keines ferneren Zusatzes von Alkalien zu der Lösung bedarf, um mit Vortheil Maun zu erhalten. Meist ist aber der Kaligehalt in den Schiefen so gering, daß nicht alle gebildete schwefelsaure Thonerde durch das Kali in Maun verwandelt werden kann, weshalb man solche Lagen, wohl nach vorheriger Benutzung auf Eisenvitriol, als kalifrei behandelt. Die in Folge eines geringen Feldspathgehaltes in Schiefen von Lüttich und in anderen Arten vorkommende unbedeutende Kalimenge kommt auch nicht weiter in Betracht, so daß im Allgemeinen aus den Maunschiefern direct kaum oder nur wenig Maun dargestellt wird und dieselben deshalb zu den Erzen der folgenden Abtheilungen zu rechnen sind.

Während sich der Maunschiefer von Wegelstein zur Maunbereitung nicht tauglich erwiesen hat, ist dieses mit

dem Garndorfer wegen seines größeren Gehaltes an Thonerde und Schwefelkies der Fall.

II. Darstellung des Mauns aus Materialien, welche die Elemente zur Bildung von schwefelsaurer Thonerde enthalten, aber eines Zusatzes von sämmtlichem oder einem Theile Kalisalz erfordern.

Hierzu gehören:

A. Die eigentlichen Maunerze, aus denen der meiste Maun dargestellt wird, nämlich der Maunschiefer meist ohne und nur zuweilen bei eingemengtem Feldspath mit einem geringen Kaligehalte (S. 779), und die Maunerde¹⁾. Letztere ist ganz ähnlich zusammengesetzt, wie der Maunschiefer, nur kieselsäurereicher, von erdiger Beschaffenheit, weich, leicht zerreiblich und reicher an kohligen Bestandtheilen, wodurch sie eine dunkelbraune Farbe erhält. Die Maunerde ist ein untergeordnetes Glied der Tertiärformation und kommt gewöhnlich mit Braunkohlen zugleich vor, dieselben entweder überlagernd, oder zwischen den Braunkohlenflözen liegend, oder in den liegenden Thonen derselben in zusammenhängenden, regelmäßigen, oft sehr mächtigen Flözen vorkommend.

In abbauwürdiger Menge findet sich nach H. Müller die Maunerde z. B. in der großen norddeutschen Ebene in der Nähe der Oder bei Freienwalde, Gleiß, Schermeißel und in der Oberlausitz an verschiedenen Orten und kommt in dem höchst unregelmäßig abgelagerten, vielfach gestörten Braunkohlengebirge der

¹⁾ Cramer, Beiträge zur Geschichte des Bergbaues in der Provinz Brandenburg, 1872, Heft 1, S. 12, 82; Heft 2, S. 58, 62.

Markt gewöhnlich über den Braunkohlenflözen zwischen Sand am Hangenden und Liegenden vor. In der Umgegend von Muskau in der Oberlausitz sind vier Maunerz- und zwei Braunkohlenflöze so über einander gelagert, daß letztere nicht, wie meist in der Mark, unter, sondern zwischen den einzelnen Erzflözen, durch Sand und Thonschichten getrennt, liegen, im Muldethale liefert eine Ablagerung der Maunerde seit drei Jahrhunderten dem Maunwerke Schwemsal bei Döben seinen Erzbedarf. Hier kommen die einzelnen Flöze meist, ähnlich wie in der Mark, zwischen Sand vor, nur unterhalb Schwemsal nahe der Mulde, wo das Erz zu Tage tritt, ist dasselbe von einem 4,7 m mächtigen, blauen Töpferthon überlagert. Etwas anders ist das Vorkommen des Maunerzes in der Grafschaft Mansfeld im Borna-Städt-Goldenstädt Becken, wo dasselbe — von dem Maunwerke Borna-Städt bezogen — nicht über, sondern unter der erdigen Braunkohle sich findet und in mehreren zum Theil mächtigen und regelmäßig abgelagerten Flözen von starken Schichten plastischen Thones überdeckt ist.

Den Hauptbestandtheil der Maunerde bildet eine mehr oder weniger thonige Braunkohle oder ein bituminöser Thon, häufig im Gemenge mit Sand und Glimmerblättchen. Nach Untersuchungen von H. Müller enthält die thonige Grundmasse Eisen als Doppeltschwefeleisen und in Form organischer Verbindungen, sowie eine nicht unbedeutliche Menge freien Schwefels in so feiner Vertheilung beigemengt, daß man meist weder durch das Mikroskop, noch durch Pulvern und Schlämmen irgend welche Spur Schwefelkies oder Schwefel erkennen und abscheiden kann.

Die in Borna-Städt unterschiedenen Erzsorten ergaben nach Müller nachstehende Zusammensetzung:

	Eigentl. Maunerz	Bitriol-Maunerz	Bitriol-erz
Organ. Substanzen und Wasser	34,628	45,641	46,926
Kieselsäure	33,342	14,023	11,509
Schwefelsäure (in Gips)	0,270	0,672	0,772
Schwefel	2,652	1,868	3,316
Eisenoxydul	2,529	5,223	6,879
Thonerde	18,733	9,648	5,238
Kalk	1,159	0,735	1,746
Magnesia	1,081	1,019	0,923
Natron	0,193		
Kali	1,776	1,144	1,005
Doppeltschwefeleisen	2,746	19,267	20,385
Mangan	Epr.	—	Epr.
Chlor	Epr.	0,103	0,147
	99,109	99,343	98,846

Die bei 120° getrocknete kohlige Masse in den Maunerzen von Borna-Städt erwies sich a) für die organischen Bestandtheile des Bitriolerzes (thonige Moorkohle, aus kleinen bituminösen Holzstücken, Pflanzenresten aller Art, Humussubstanzen, mit Thon zc. durchdrungen bestehend) aus 65,444 Kohlenstoff, 5,972 Wasserstoff und 28,584 Sauerstoff, und b) für die organische Masse des Maunerzes (bituminöser Thon mit zahllosen Nesten von Blättern und Gräsern) 65,919 Kohlenstoff, 5,817 Wasserstoff und 28,264 Sauerstoff zusammengesetzt. Diese Zusammensetzung steht zwischen derjenigen der organischen Masse der faserigen und erdigen Braunkohle.

Aus frisch geförderten Maunerden lassen sich keine schwefelsauren Salze durch Wasser ausziehen; bleiben sie aber, sowie auch manche Maunschiefer, einige Zeit an der Luft liegen, so bilden sich durch Verwittern des Schwefelkieses schwefelsaure Salze, welche meist in Form weißer haar- oder nadelförmiger Krystalle von unbestimmter Gestalt auswittern und Feder-salz, Haar-salz genannt werden. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus $Al_2 3 SO_4 + 18 H_2 O$ und gehen bei einem größeren Eisengehalte in Eisenoxydulalum, $Fe_2 SO_4 . Al_2 3 SO_4 + 24 H_2 O$, über, welcher auch wohl mit den obigen Mineralnamen belegt wird. Außer in Maunschiefer und Maunerde findet sich das Thonerdesalz als Verwitterungsproduct auch im schwarzen Uebergangsthonschiefer auf der Halbinsel Araya bei Cumena, bei Mia Salbana in Columbien, in Chili, im Vulcan Pasto bei Quito, auf Milo, in Adelaide in Australien, in einer Grotte am Bosjemannsflusse in der Nähe des Caps der guten Hoffnung u. a.

In den ausgebreiteten Kohlenlagern bei Hurlet und Campsie ist eine große Menge von ausgewittertem Eisenoxydulalum vorgekommen, für welchen die Analysen folgende Zusammensetzung ergeben haben:

Bestandtheile	Berthier	Philipp's	R. D. Thomson	R. D. Thomson
Schwefelsäure . .	34,40	30,90	35,600	28,635
Eisenoxydul . . .	12,00	20,70	13,560	19,935
Thonerde	8,80	5,20	7,127	2,850
Magnesia	0,80	—	—	—
Wasser	44,00	43,20	43,713	48,580
	100,00	100,00	100,000	100,000

Die Darstellung des Alauns aus Maunerzen (Maunschiefer und Maunerde) umfasst nachstehende Hauptoperationen:

1. Die Bildung von schwefelsaurer Thonerde durch Verwitternlassen oder Rösten der Maunerze. Je nach der größeren oder geringeren Dichtigkeit der Erze, ihrem Gehalte an Schwefelkies und nach darauf basirten Erfahrungen genügt zur Erzeugung von Thonerdesulfat mittelst des Schwefelkieses entweder ein bloßes Verwittern, oder dieselben bedürfen einer Auflockerung und Drydation bei höherer Temperatur, eines Röstens, dem man zuweilen zweckmäßig ein Verwittern vorangehen läßt. Während die dichteren Maunschiefer meist geröstet werden müssen, bedarf es bei den lockeren Maunerden gewöhnlich nur einer Verwitterung, der aber zuweilen auch noch ein Rösten folgt.

Nach Seger erfolgen beim Verwittern an Eisenoxydul, Magnesia und Alkalien reiche Sulfate mit meist freier Säure, beim Rösten dagegen an Thonerdesulfat viel reichere und eisenärmere Flüssigkeiten. Das Thonerdesulfat wird bei mäßiger Rothgluth, durch welche Eisensulfat schon stark zerlegt wird, nicht verändert. Bei schneller Röstung können leicht beträchtliche Verluste durch Sublimation von Schwefel und Entweichen von schwefliger Säure eintreten; man kann dieselben aber durch sorgsame Arbeit, namentlich sorgfältiges Bedecken der Haufen mit Kläre auf ein Minimum reduciren.

Zusammensetzung von Alaunerden:

	Siehdä	Freienwalde	Muskau nach Kersten			Puzberg	Schwemjal
	Lampadius	Klayroth	Hermannschacht	Glückaufgang	Blücherschacht	Bergemann	Hornemann
Schwefelsaure Thonerde . .	2,68	—	—	—	—	1,20	0,390
Kalkalaun	0,47	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaures Eisenoxydul .	0,95	1,80	—	—	—	5,73	0,582
Schwefelsaurer Kalk	1,70	1,50	Spuren	Spuren	Spuren	1,71	1,335
Schwefelsaure Magnesia . .	—	1,50	—	—	—	1,75	0,222
Schwefelsaures Kalium . .	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure	10,32	40,00	44,02	51,32	50,21	45,30	35,200
Thonerde	9,21	16,00	5,60	7,62	0,21	10,80	5,330
Magnesia	Spuren	0,25	0,32	0,26	0,53	—	0,057
Eisenoxyd	2,30	6,40	6,23	8,40	5,42	5,50	—
Manganoxyd	0,31	—	0,12	Spuren	Spuren	0,60	—
Schwefel	7,13	2,03	1,25	2,89	1,72	3,94	—
Wasser	33,90	10,75	—	—	—	16,50	31,638
Bitumen	31,03	19,65	41,10	27,92	34,20	G. 5,95	21,284
Chlorkalium	—	0,50	—	—	—	0,35	—
Schwefelsäure	—	—	—	—	—	0,47	—
Schwefeleisen	—	—	—	—	—	—	3,959

Analysen von eisenarmem Thonerdesulfat (Al₂ 3SO₄ + 18H₂O).

Bestandtheile	Saldana		Pyromeni auf Milo	Copiapo in Chili	Koloisoruk in Böhmen	Friezdorf bei Bonn	Potzschappel bei Dreesden	Freienwalde	Ararat	Anden	Campfie	Manganhalt v. Cap d. guten Hoffn.	Ade-laide	
	Pafto	Columbia												
Schwefelsäure	36,400	35,68	40,31	36,97	35,82	34,90	37,380	35,710	35,637	38,58	35,872	40,425	36,770	35,81
Thonerde	16,000	14,98	14,98	14,63	15,57	16,15	14,867	12,778	11,227	38,75	14,645	10,482	11,515	17,15
Eisenoxyd	—	—	—	2,58	—	—	—	—	—	—	0,500	0,500	2,167	—
Eisenoxydul	0,004	—	—	—	—	—	2,463	0,667	0,718	FeO } 2,78 SO ₃	—	—	—	—
Manganoxydul	—	—	—	—	—	—	—	1,018	0,307		—	—	—	2,167
Kali	—	—	0,26	—	Spr.	—	0,215	0,324	0,430	—	—	1,172	0,205	0,04
Natron	—	—	1,13	—	—	—	0,149	—	—	—	2,262	—	—	—
Kalk	0,002	—	—	—	Spr.	—	—	0,640	0,449	—	—	—	3,690	—
Magnesia	0,004	—	0,85	0,14	—	—	—	0,273	1,912	—	—	—	—	—
Chlorwasserstoffsäure . . .	—	—	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure	—	—	1,13	1,37	—	—	—	—	0,430	—	0,100	—	—	—
Wasser	46,600	49,34	40,94	44,64	48,61	48,95	45,164	47,022	48,847	—	46,375	36,245	45,730	47,00
Verlust	0,970	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,246	0,096	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,33	100,00	100,00	100,238	100,000	100,000	100,11	100,000	100,000	102,244	100,00
	Bouffingault		Hartmann	H. Rose			Rammelsberg			Göbel	Thomson		Stromeyer	Herzpath

a) Beim Verwitternlassen setzt man die Alaunerze (meistens nur Alaunerden, wie zu Schwemfal und Falkenau, seltener Alaunschiefer, wie zu Walmlünster im Departement de la Moselle) kürzere oder längere Zeit in weniger hohen, als umfangreichen Haufen (Halden, Strichen) dem Einflusse der Luft aus. Dabei geht nach Mitscherlich und Otto das fein zerkleinerte Doppeltschwefelisen in Eisenvitriol und freie Schwefelsäure über: $\text{FeS}_2 + 7\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Nach Gmelin und Schubarth bilden sich durch weitere Oxydation aus: $10\text{FeSO}_4 + 8\text{O} = 3(\text{Fe}_2\text{SO}_4) + 2\text{Fe}_2\text{O}_2\text{SO}_4$; nach Mitscherlich und Otto aus $6\text{FeSO}_4 + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Während im Eisenvitriol auf 56,5 Th. Eisen 63 Th. Schwefelsäure kommen, enthält nach Scheerer das aus demselben entstehende basische Eisensalz in 100 Th. auf 56,5 Th. Eisen nur 6 Th. Schwefelsäure, so daß $63 - 6 = 57$ Th. Schwefelsäure zur Bildung von schwefelsaurer Thonerde verwendet werden können.

Bei längerem Liegen an der Luft wirkt die freie Schwefelsäure sowohl als auch das neutrale Eisenoxydsalz (Fe_2SO_4) zersetzend auf den Thon ein, indem sich neutrale schwefelsaure Thonerde und ein basisches Eisensalz abscheiden. Für eine derartige Wirkung spricht der Umstand, daß bei angehender Verwitterung genommene Laugeproben weniger Thonerde und mehr Eisen enthalten als spätere, und beim Eindampfen unter Eisenzusatz viel Eisenvitriol geben, während bei späteren Laugen dies weit weniger der Fall ist und thonerdereichere und eisenärmere Laugen erfolgen. Je nach der Beschaffenheit der Erze, den klimatischen Verhältnissen u. müssen dieselben 1 bis 2 Jahre und länger verwittern.

Man erhält eine thonerdereichere Lösung, wenn man schwefelsaures Eisenoxyd enthaltende Mutterlaugen zum Auswaschen der Haufen anwendet. Kalk- und magnesiareiche Erze sucht man zu vermeiden, weil dieselben unter Bildung von Gips und Bittersalz den schwefelsauren Salzen des Eisenoxyds und der Thonerde Schwefelsäure entziehen. Wo es angeht, gattirt man an Schwefelkies ärmere Erze mit kiesreicheren, z. B. zu Bornstädt Vitriol- und Alaunerze (S. 781). In Schwemfal gattirt man die Erze nach Verhältniß der Mächtigkeit der zum Abbau gelangenden Erzlager, da sich durch Versuche ergeben hat, daß die Vermengung der verschiedenen Erzsorten größere Ausbeute an Lauge giebt, als wenn jede einzeln zum Reifen aufgestürzt wird.

In Folge der Oxydation des Schwefelkies erzeugt sich in den Haufen eine höhere Temperatur, welche den Proceß der Vitriolisirung beschleunigt, aber nicht bis zur Entzündung des Haufens steigen darf, weil sonst ein Theil Schwefel sublimirt oder als schweflige Säure unbenuzt fortgeht, eine Sinterung eintreten und vorhandene schwefelsaure Thonerde zerlegt werden kann (S. 765). Ohne daß Entzündung eintritt, kann die Temperatur in dem Haufen so hoch steigen, daß sich der in der Alaunerde enthaltene freie Schwefel verflüchtigt und an kälteren Stellen in Krystallen absetzt. Sobald dem Haufen, gewöhnlich in Folge zu bedeutender Höhe, an irgend einer Stelle zu heiße Dämpfe entströmen, entblökt man

dieselben sofort, sucht die heißen Erze zu zerstreuen oder löst sie, wenn sie schon brennen, nöthigenfalls mit Wasser aus, schaufelt den Haufen um, setzt frische Erze zu u. s. w. An zu kalten Stellen kann man den Haufen durch in Canäle gebrachtes Brennmaterial entzünden; durch Erniedrigung desselben die Temperatur herabstimmen.

Man legt die Erzhaufen gewöhnlich auf einem etwas erhabenen thonbestampften Platze an und umgiebt denselben zweckmäßig ringsherum mit einem Gerinne zur Ansammlung der wilden Laugen, welche dann in ein Reservoir abfließen können. Wenn es angeht, versteht man die Halden mit Bedachungen (Walmlünster), was sich aber bei armen Erzen meist nicht lohnt.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Schnelligkeit der Verwitterung, des Reifens, hat;

1. Der Schwefelkiesgehalt der Erze und seine mehr oder weniger gleichmäßige Vertheilung.

2. Die Höhe der Haufen (Striche). Werden sie zu hoch (über 2,5 m), so entzünden sie sich leicht von selbst, worauf dann eine vollständige Verbrennung eintreten kann, welche sich nicht immer durch Aufstürzen frischer Erze beseitigen läßt, und zwar schwieriger, wenn das Brennen von innen nach außen als umgekehrt stattfindet. Solche entzündeten Erze geben demnächst bei vollständiger Auslaugung thonerdeärmere Lauge und werden einer ferneren Verwitterung (Nachreife) nicht mehr ausgesetzt (Schwemfal).

3. Die Witterungsverhältnisse. Bei Regenwetter und Schnee geförderte Erze legen sich in den Haufen zu dicht auf einander, wobei der Zutritt der Luft beschränkt wird, die Haufen im Inneren kalt bleiben und nur oberflächlich reifen. Man muß deshalb die erforderlichen Erzmengen während des Sommers bei trockener Witterung fördern. Durch den Einfluß der Atmosphärrillen zerfallen die Erze an der Oberfläche des Striches zu Blättchen, welche vom Winde theilweise mit weggeführt werden. Man rechnet hierauf, sowie auf den eigentlichen Reifungsverlust zu Schwemfal durchschnittlich 9 Proc. dem Volumen nach.

4. Die Lage der Striche, deren Längsrichtung man z. B. in Schwemfal möglichst von Süden nach Norden gehen läßt, um die beiden langen Seitenflächen derselben der gleichmäßigeren Einwirkung der Sonnenstrahlen auszusetzen, resp. zu vermeiden, daß eine Fläche die Schattenseite des Striches bildet.

5. Die Zuführung von Luft ins Innere der Haufen, indem auf die Sohle derselben der Länge nach etwa 260 mm weite und 130 mm hohe Canäle aus durchlöchernten Holzschwarten hergestellt werden, welche mit ähnlichen verticalen Canälen communiciren. Zu Bornstädt befinden sich z. B. auf den Thonbühnen solche horizontale und verticale Canäle, aus Backsteinen mit Durchbrechungen gefertigt.

Als Kennzeichen für gut gereifte Erze dienen gewöhnlich folgende:

1. Das Ueberziehen der Erze auf den Ranten der Haufen mit einem weißen Beschlage. Auch finden sich in hohlen Räumen in den Haufen nabelförmige oder flockige weiße Krystalle; in Schwemfal bilden gut gereifte Erze ein trockenes Haufwerk mit vielen kleinen Krystallen von Haarsalz und einzelnen angesammelten Tropfen der

Lauge; durchweg nasse und dicht gelagerte Erzstriche geben einen schlechten Ertrag.

2. Die Temperatur des Haufens, welcher Geruch nach schwefliger Säure entlassen kann.

3. Das mit dem Grade der Reife vorschreitende gleichmäßige Senken der Haufen.

Bei Bildung von natürlichen oder künstlichen Cementwässern durch Verwitterung von Kiesen erzeugt sich, wenn dieselben in Schieferen vorkommen, neben Kupfer- und Eisenvitriol durch die oben beregten chemischen Vorgänge auch schwefelsaure Thonerde (Schmöllnit, auch der sogenannte Kupferrauch aus dem Rammelsberge), welche, nach Abscheidung des Kupfers aus der Lösung durch Eisen und dem Auskrystallisiren des Eisenvitriols, nutzbar gemacht werden kann.

b) Dem Röstproceß werden meist die dichteren Maunschiefer ausgesetzt, nachdem man sie vorher wohl einige Zeit lang hat verwittern lassen (Hurllet und Campsie in Schottland, Lüttich), doch werden auch dichtere Maunerden diesem Proceß direct (Muskau, Bonn) oder nach vorheriger Verwitterung und Auslaugung unterworfen (Bornstädt, früher Freienwalde). Je nach ihrem größeren oder geringeren Bitumengehalte werden die zu Haufen aufgestürzten Schiefer für sich angebrannt, oder zuvor mit abwechselnden Lagen von Brennmaterial geschichtet, oder das Brennmaterial dient nur zur Einleitung der Entzündung. Dabei zerlegt sich durch bloße Einwirkung der Hitze der Schwefelkies (FeS_2) in FeS und dampfförmig aufsteigenden Schwefel. Letzterer, sowie der eingemengte freie Schwefel oxydirt sich, wenn er sich bei zu hoher Temperatur nicht als solcher verflüchtigt, zu schwefliger Säure, desgleichen giebt das leichter oxydirbare FeS schweflige Säure und Eisenorydul. Durch Contactwirkung geht die schweflige Säure in Schwefelsäure über, welche, die Thonsubstanz dampfförmig durchdringend, schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisenorydul bildet. Bei eintretender Rothglühhitze zerlegt sich letzteres unter Bildung eines basischen Salzes, $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3\text{SO}_4 + \text{SO}_2$, welches bei erhöhter Temperatur seine ganze Schwefelsäure abgiebt und die Thonerde in Sulfat verwandelt. Man wendet indessen nur dann solche hohe Temperaturen an, wenn viel Schwefelkies vorhanden war, um das in reichlicher Menge gebildete Eisen Salz zu zersetzen und demnächst einen eisenfreieren Maun zu erhalten. War das angewandte Brennmaterial Holz, so liefert dessen Asche schwefelsaures Kalium, wenn Steinkohle, schwefelsaures Ammoniak.

Bei gewöhnlichen, auf einer Thonsohle errichteten und wohl mit Rinnen umgebenen Haufen regulirt man das Feuer im Haufen durch eine Decke von ausgelaugtem Maunschiefer, welche verstärkt oder geschwächt wird, je nachdem die Temperatur zu hoch oder zu niedrig ist. Auch bringt man wohl eine Lage Schiefer in Brand und fügt, sobald dieser fortschreitet, allmählig frische Schiefer hinzu, bis zuletzt sehr große Haufen entstehen. Sobald dieselben eine gewisse Höhe erreicht haben, umgiebt man sie mit einem Mantel von ausgelaugtem Erze (Schottland). Nach Spence bringt man auf der Sohle der Halben eine Anzahl von etwa 0,1 m hohen und weiten Zugankern von lose zusammengelegten Ziegelsteinen an, welche den Luftzug nach oben gestatten. Auf diese Canäle

werden glühende Kohlen gestürzt, darauf kleine Stücke von dem bitumenreichen Maunschiefer, der sich über den Steinkohlenlagern in Süd-Lancashire findet. Sobald der Schiefer in Brand gerathen, fährt man mit Lagen bitumenärmerer, mit Kohlenklein oder Sägespänen verfesteter Schiefer fort, deren Dicke von der Festigkeit der Verbrennung abhängt. Haufen, am besten von 1,1 bis 1,5 m Höhe sind in 8 bis 10 Lagen ausgebrannt und abgekühlt. Zu Hurllet läuft ein solcher Canal auf der Sohle jedes Rösthaufens durch.

Mohr hat Schachtöfen von Kumbord'scher Construction mit continuirlichem Betriebe zum Rösten von Maunschiefer vorgeschlagen. Kagenbusch röstet die Rückstände von verwitterten und ausgelaugten Maunschiefen in Öfen von 11 m Länge, 2,2 bis 2,5 m Breite und 1,9 m Höhe. In Abständen von 1 m sind unten in den Seitenwänden des Ofens ringsherum Luftzüge. Beim Anlassen desselben breitet man auf der Sohle 0,3 m hoch Torf aus, indem man die Torfziegel auf die hohe Kante stellt und Zwischenräume zur Luftcirculation läßt. Auf die Torflage bringt man 0,6 bis 1 m hoch Schieferrückstände, zündet den Torf an und leitet durch Regulirung der Luftlöcher die Verbrennung langsam ein. Beim Fortschreiten derselben sinkt die Masse gleichmäßig im Ofen zusammen, worauf man eine neue Schieferlage giebt, welche durch Berührung mit der darunter befindlichen hinreichend erhitzt wird. Man füllt alsdann den Ofen nach und nach mit Schieferlagen bis oben hin voll, verstopft die Luftlöcher mit Lehm und bedeckt die Gicht, um das Entweichen der Gase zu verhüten. Entwickelt sich nach etwa drei Tagen kein Gas mehr aus der Gicht, so räumt man die Schiefer aus und behandelt sie auf gewöhnliche Weise mit Wasser. Die Röstung in Schachtöfen hat in der Praxis keinen Eingang gefunden, weil sie theurer ist und bei rascherer Bearbeitung mit kleineren Massen, als in Haufen, mehr schweflige Säure entweicht.

Die Rösttemperatur darf eine schwache, erst im Finstern sichtbare Rothglühhitze nur wenig überschreiten. Bei zu hoher Temperatur tritt leicht eine Frittung der Masse ein und Schwefel und schweflige Säure verflüchtigen sich. Vor allen Dingen muß beim Aufstürzen der Halben darauf gesehen werden, daß sie die Stirn den herrschenden Winden zuehren, weil bei zu starken Winden die Verbrennung zu lebhaft werden kann. Wo das Feuer zu stark ist, muß es mit ausgelaugten Erzen gedämpft oder, wo dieses nicht hilft, zerstreut und in die aufgebogene Stelle kaltes Erz gebracht werden.

An Schwefelkies und Kohle reiche, lebhaft brennende Erze zündet man am besten im Inneren des Haufens von 20 bis 30 m Länge, 3 bis 5 m Breite, 2 bis 2,5 m Höhe an, indem man in der beabsichtigten Länge der Halbe zwei kleine Erzdämme von etwa 0,6 m Höhe auführt, welche, indem sich die Basen berühren, einen Graben zwischen sich lassen, in dem ein Holzfeuer angezündet wird. Dasselbe wird 15 bis 30 cm mit stüdtigem Erz überdeckt und nach dessen Entzündung die Halbe in gewöhnlicher Weise darüber aufgeführt. Man verliert dann am wenigsten schweflige Säure. Bei schwieriger brennenden Erzen sticht man Löcher in die Seitenwände der Halben, entzündet in diesen Holzfeuer und bedeckt

dasselbe mit guten stückigen Erzen. Bleibt die Röstung bei ungünstigen Witterungsverhältnissen zurück, so sticht man mit Pfählen Canäle bis an die Sohle ein. An der Oberfläche der Halde condensirter Schwefel wird nebst der vorzüglich aus Eisenvitriol bestehenden, während des Brennens gebildeten Salzkruste abgezogen und im Gemenge mit Erzen in das Innere der Halde gebracht. Verschiedene Erzsorten müssen passend gattirt werden, wie zu Campsie, wo die oberen Lagen des Maunschiefers einen großen Ueberschuß an Schwefelkies enthalten und weit mehr Schwefelsäure liefern, als die Thonerde aufnehmen kann, während die unteren Lagen sehr reich an Thonerde sind. Zu schwach gebrannte Erze liefern eisenreichere Laugen.

Da die Röstung eine Reihe von Wochen, ja sogar Monate erfordert, so muß für eine hinreichende Zahl von Haufen Sorge getragen werden, die sich in verschiedenen Stadien des Processes befinden, damit, wenn irgend möglich, die Maunbereitung während des ganzen Jahres nicht unterbrochen wird.

Die Beendigung des Sulfatisationsprocesses (nach 6 bis 9 Monaten) wird theils durch Auswitterungen von schwefelsauren Salzen erkannt, theils an dem Geschmack der Erze, oder durch Auslaugproben, welche entweder chemisch auf ihren Gehalt geprüft oder eingedampft und durch Zusatz von schwefelsaurem Kalium auf die daraus darstellbare Menge Maun geprüft werden. Bei zu hoher Temperatur erscheinen die Erze gesprittet und dunkler roth; bei zu schwacher Röstung grau oder schwarz und reich an Eisensulfaten. Werden die nach der Calcination kleiner gewordenen, mit einer röthlichen Asche bedeckten Haufen durch die Proben als reif erkannt, so schreitet man nach hinreichendem Erkalten zum Auslaugen derselben. Kann dieses nicht gleich geschehen, so schützt man die Haufen gegen das Auswaschen durch Regen mittelst eines Lehmtüberzuges.

Trotz einer vorsichtig geleiteten Verwitterung und Röstung ist man doch nicht im Stande, die Hälfte schwefelsaure Thonerde anzubringen, welche bei dem Schwefelgehalte der Erze möglicher Weise gebildet werden könnte. Dies hat seinen Grund darin, daß ein Theil Schwefelsäure in unlöslichen basischen Eisenoxydsalzen, ein anderer in löslichen Eisenoxydul- und Oxydsalzen gebunden bleibt, ohne auf den Thon eingewirkt zu haben; daß ferner bei den großen Röstmassen ein Theil schwefelige Säure unbenutzt entweicht, und ein durchaus erschöpfendes Auslaugen eines so großen Haufwerkes nicht möglich ist.

2. Die Auslaugung der verwitterten oder gerösteten Maunerze. Zur demnächstigen Ersparung an Siedezeit und Brennmaterial sucht man durch Auslaugung der verwitterten oder gerösteten Erze mit Wasser auf kürzestem Wege eine Thonerdelösung von 18 bis 20° B., selten von 25° B. zu erzeugen. Versucht man, viel concentrirtere Laugen zu gewinnen, so findet sich, daß wegen der stark adhärirenden Kraft der schwefelsauren Thonerde an den thonigen Massen die Lauge nicht mehr wesentlich an Grädigkeit zunimmt und sich an Quantität vermindert. Auch würden mehr gesättigte Laugen bei geringer Temperaturveränderung oder Wasserverdunstung früher, als wünschenswerth ist, krystallisir-

bare Salze, z. B. Eisenvitriol, Bittersalz zc. absetzen. Enthält z. B. die Kohlauge ein Gemisch von 1 Th. Eisenvitriol oder Bittersalz und 2 Th. schwefelsaurer Thonerde, so hat dasselbe bei 19° C. seinen Sättigungspunkt bei 25° B. und es kann somit bei Verminderung der Temperatur oder beim Verdunsten von Wasser ein Salzniederschlag entstehen. Zu Kreuzkirche erzeugt man bei den sehr kiesreichen Erzen im Sommer Laugen von 30 bis 32°, im Winter von 25 bis 26° B. Einen wesentlichen Einfluß auf die der Kohlauge zu gebende Stärke üben auch die Brennmaterialpreise und die Höhe der Arbeitslöhne aus. Sind erstere z. B. höher, letztere niedriger, so empfiehlt es sich, bei mehr Arbeit durch wiederholten Aufguß concentrirtere Laugen zu erzeugen, sonst umgekehrt. Ist mit dem Maunwerke eine Braunkohlengrube verbunden und ist somit das Brennmaterial sehr billig, so kann man sich mit Laugen von 12° B. begnügen, bei Vorhandensein von Gradirvorrichtungen selbst mit solchen von 5 bis 6° B. (Schwemfal).

Das Auslaugen der Erze findet höchst selten und dann meist nur bei sehr großem Betriebe direct auf der Halde statt, was zwar wegen Ersparung an Transportkosten billig ist, aber das völlige Durchdringen des Erzes vom Wasser sehr erschwert; meist geschieht die Laugung in hölzernen Gefäßen mit Losboden von 0,3 bis 0,9 m Tiefe und bis 10 m im Quadrat, welche durchschnittlich auf je 3 cbm täglich zu bewältigenden Material 30 bis 40 cbm Sumpfinhalt besitzen, oder in gemauerten Cisternen, welche zweckmäßiger terrassenförmig unter einander, als neben einander stehen.

Die Halde- oder Bühnenlaugerei findet man wohl da in Anwendung, wo Erze durch Verwittern aufgeschlossen werden und durch mehrmalige Bewässerung während desselben die Sulfatation befördert wird (Bornstädt).

Je nach dem Gehalte der Erze an schwefelsaurer Thonerde und den gemachten örtlichen Erfahrungen genügt es, entweder die Erze in den Bassins nur einmal mit Wasser auszulaugen (Vitriolhof zu Goslar) oder die dabei erhaltene Armlauge durch Gradiren bis zu der erforderlichen Stärke anzureichern (Schwemfal, Bornstädt, Garndorf, Godesberg, Reichwitz in Thüringen), oder die Armlauge behufs Darstellung von Reichlauge (duplirte Lauge) noch einmal mit frischem Erz in Berührung zu bringen (Schwemfal), oder das frische Erz zu wiederholten Malen (3 bis 4 Mal) mit immer schwächer werdenden Laugen und zuletzt mit Wasser zu extrahiren, wobei man wohl bis zu 25 grädigen Reichlauge (triplirte und quadruplirte Laugen) gelangen kann (Balmünster, Whitby). Setzt man die Concentration noch weiter fort, so treten die oben angeführten Uebelstände ein. Besonders bei armen Erzen empfiehlt es sich, die davon erhaltene Armlauge besser durch die Dornengradirung zu concentriren, als durch wiederholten Aufguß der Armlaugen, weil dabei zu viel schwefelsaure Thonerde in den Rückständen bleibt. Bei der Gradirung können die Laugen eine bedeutende Menge Gips, kohlensaure Erden und basisch schwefelsaures Eisenoxyd absetzen. Bei von diesen Verunreinigungen freien Laugen scheidet sich zuweilen auf den Dornwänden efflorescirte schwefelsaure Thonerde

ab. Je nach dem Gehalte der Laugen ist zur Concentration ein Gradirhaus mit einem oder mit mehreren Fällen erforderlich.

Die erfolgende Kohlauge fließt in nahe gelegene gemauerte oder mit Blei ausgefchlagene Behälter (Kohlaugensümpfe), welche sich meist in der Erde befinden. Hier bleibt sie bis zur weiteren Concentration durch Abdampfen aufbewahrt, klärt sich und kann, neben mechanisch beigemengten Erztheilen, Gips und ein basisches Eisensalz absetzen, welches durch Drydation des Eisenvitriols an der Luft sich bildet.

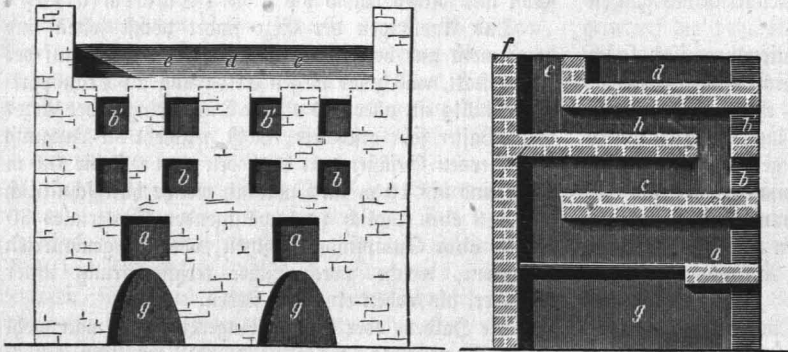
Als Producte der Laugung erhält man:

a) Kohlauge, gewöhnlich von 20 bis 22° B., welche im Wesentlichen schwefelsaure Thonerde, mehr oder weniger Eisenoxydul- und Eisenoxydsulfat, geringe Quantitäten von schwefelsaurem Kalium, Natrium, Mag-

Kieselsäure	38,40
Thonerde	12,70
Eisenoxyd	20,80
Manganoxyd	Spuren
Kalkerde	2,07
Zinkerde	2,00
Kali	1,00
Schwefelsäure	10,76
Wasser	12,27
	<hr/>
	100,00

c) Braunrother Eisenschlamm vom Klären. Derselbe kann durch Calcination in Eisenoxyd (Colcothar) übergeführt und dann als rothe Farbe benutzt werden. Zu diesem Zwecke unterwirft man den Bodensatz aus den Kohlaugensümpfen zunächst einer Schlämearbeit. In einer Rührvorrichtung, wie sie bei der Aufbereitung der Bleierze (siehe Blei) auf Rehrherden üblich ist, mengt man den aus ungleich großen Theilen bestehenden Bodensatz mit Wasser an und leitet die Trübe in ein etwas geneigtes und mit Leisten versehenes Gerinne, welches an der einen Seite mehrere verschließbare Zapflöcher hat. Jede Oeffnung entläßt die Trübe in die Erde versenkte Kästen, welche durch Scheidewände in mehrere Abtheilungen getheilt, ein Absetzen der Farbe aus der Trübe nach der verschiedenen Korngröße gestatten. Sobald der Kasten größtentheils mit dem Farbmateriale angefüllt ist, stellt man den Zufluß der Trübe ab, läßt das in den Kästen

Fig. 142.



nesia, Kalk, Ammoniak, Mangan, sowie Chlormagnesium, Chloraluminium und freie Schwefelsäure enthalten kann. Bei kohlenreichen, in hoher Temperatur veraschten Erzen enthält die Kohlauge in der Regel kaum freie Säure. Dieselbe wird durch Abdampfen noch weiter concentrirt. ⁷ Kohlauge von Kreuzkirche von 28° B. = 1,24 spec. Gew. enthielt nach Seger:

Schwefelsaure Thonerde	12,79
" Eisenoxyd	8,65
" Eisenoxydul	2,67
" Magnesia	0,91
" Alkalien	0,33
Gips und Chlorverbindungen	Spuren
Wasser	74,65

b) Extrahirte Rückstände. Die Rückstände werden, je nach der Reichhaltigkeit der Erze, entweder abgesetzt (Bonn, Schwemfal), bei entzündeten Erzen oder beim Verarbeiten frischer Erze zur Bedeckung der Haufen genommen (Altsattel, Falkenan), oder einer noch mehrmaligen Verwitterung (Nachreise) und Auslaugung, dann einer Röftung und letzten Auslaugung (Vornstädt, Schwemfal) unterworfen, oder zur Erzeugung neuer Mengen Thonerdesulfat, der Einwirkung von schwefligsauren Dämpfen ausgesetzt, welche man durch Röftung von Zinkblende erzeugt (Aman bei Corfali in Belgien). Solche Rückstände vom Auslaugen des Alaunschiefers von Campsie (S. 780) hatten z. B. nachstehende Zusammensetzung:

befindliche Wasser ab und entleert die Kästen von ihrem Inhalte. Nachdem die Farbe auf einer mit Dach versehenen Holzstallage getrocknet, schreitet man zum Brennen derselben und erhält je nach der dabei angewendeten niedrigeren oder höheren Temperatur, sowie der kürzeren oder längeren Brennzeit rothe Farben von verschiedenen Nüancen.

Der Brennofen (Fig. 142) enthält zwei communicirende Herde c und h, welche durch zwei Feuerungen a erhitzt werden. Die heißen Feuerungsgase entweichen gemeinschaftlich mit Wasser- und schwefelsauren Dämpfen durch den Canal e in die Esse f. g Aschenfall. Die am stärksten zu erheizenden Farben trägt man durch b auf den unteren Herd c, weniger zu brennende durch b' auf den oberen Herd h, und auf das Ofengewölbe d solche, welche der mindesten Hitze bedürfen. Nach dem Brennen werden die einzelnen Farbesorten zur Erzeugung bestimmter Nüancen nöthigenfalls mit einander gemengt.

Zuweilen verarbeitet man gemeinschaftlich mit den eisenhaltigen Schlämmen der Kohlauen Eisenocher, welche sich durch Drydation von Eisenvitriol aus vitriolischen Grubenwässern absetzen, wenn dieselben zu Tage treten und in communicirende Sümpfe geleitet werden. Die aus den Grubenwässern des Kammelsberges sich ausscheidenden muscheligen (a) und erdigen Ocher (b) haben nach Jordan folgende Zusammensetzung:

	a.	b.		a.	b.
Eisenoxyd	63,85	68,75	Schwefelsäure	13,59	9,80
Zinnoxid	1,23	1,29	Wasser	18,45	15,22
Kupferoxyd	0,88	0,50	Thon und Quarz	2,00	4,14

Man pflegt die rein gelben lockeren Partien solcher Ocher von den übrigen festeren zu trennen und erstere durch Schlämmen gleich auf fertige Farbe zu verarbeiten, während letztere zuvor unter Hochstempeln, Mahl- oder Kollermühlen zerkleinert, gesiebt und gebrannt werden.

3. Drydation oder Reduktion der Kohlaugen wegen eines Eisengehaltes. Während schwefelsaures Eisenoxydul sich von dem schwerer löslichen Alaun beim Krystallisiren trennen läßt, geht Eisenoxyd auch beim Umkrystallisiren an Stelle der Thonerde in die Krystalle ein und kann durch Auswaschen nicht fortgeschafft werden.

Zur Beseitigung des Eisengehaltes unterwirft man die Lauge entweder einer Drydation oder Reduktion.

a) Bei der Drydation sucht man durch Stehenlassen derselben an der Luft, durch Gradiren, sowie beim nachherigen Eindampfen das Eisen als basisches Eisenoxyd (Vitriolschmand) abzuscheiden. Soger fand einen Vitriolschmand von Kreuzkirche zusammengefaßt aus:

Schwefelsäure	37,5 Proc.
Eisenoxyd und Thonerde	40,0 „
Kali	9,8 „
Gips	2,3 „
Krystallwasser	11,9 „

Es geht daraus hervor, daß der Lauge, und damit der Alaunbildung viel Kali entzogen wird (welches von dem Kaligehalte der Erze, von zugesetztem basischen Alaun und den zum Auslaugen verwendeten schwachen Alaunwassern herrührt). Außerdem wird eine große Menge von Schwefelsäure und Eisen als werthloses und lästiges Nebenproduct entfernt, während beides ohne große Kosten als Eisenvitriol gewonnen werden könnte. Es ist daher vortheilhafter

b) eine Reduktion des Eisenoxydsulfats zu nutzbarem Eisenoxydulsulfat auszuführen. Dies geschieht bei gewöhnlicher Temperatur (bei höheren scheidet sich ein Theil dreibasisches Eisenoxydsalz ab) durch Eisen, indem man die Kohlauge mit Eisenabfällen in einer Bütte bei 18 bis 20° C. so lange (6 bis 10 Stunden) zusammenläßt, bis die gelbe oder braune Farbe in Grün übergegangen ist, worauf man die Lauge, nachdem sie von einem Gipsabsatz getrennt, concentrirt. Bei zu langer Berührung von Eisen und Lauge entsteht aus dem Thonerdesulfat basischer Alaun. Die Reduktion dauert bei 8 bis 10° Wärme zu Kreuzkirche 20 bis 24 Stunden, bei 5 bis 10° 21/2 bis 3 Tage.

Um demnächst vor der Alaunmehlbereitung einen Eisengehalt als Eisenvitriol möglichst abzuscheiden, erhitzt man die Alaunlauge über den Sättigungspunkt des Eisenvitriols hinaus und ersetzt das verdampfende Wasser durch Lauge, wo alsdann nur der Gehalt an schwefelsaurer Thonerde zunimmt, während alles zugeführte schwefelsaure Eisenoxydul, wegen Mangels an Lösungsmittel, sich ausscheidet. Mit steigendem Thonerdesulfatgehalt wird der Eisenvitriol noch unlöslicher. Man führt diese Operation in gemauerten, mit Blei ausgekleideten Pfannen aus, durch welche Feuerrohre gelegt sind, so daß sich der Vitriol unterhalb derselben auf dem Pfannenboden absetzt. Am besten wird die Lauge im gewöhnlichen Flammofen auf 37 bis 38° B.,

dann in dem mit Bleianskleidung auf 42 bis 44° B. gebracht. Die Flüssigkeit wird abgezapft und mit Kalisalzen versetzt, der Vitriol mit Kohllauge abgespült, aufgelöst und krystallisirt. Man gewinnt ohne größere Kosten 10 bis 20 Proc. Alaun mehr. Auch hat man Blutlaugensalz zur Ausscheidung des Eisens benutzt.

4. Das Versieden der Kohllauge. Dieses geschieht entweder:

a) In bleiernen Pfannen, welche zuweilen eine Vorwärmpanne haben (Schwemjal, Whitby, Goslar, Balmünster, Amay). Solche Pfannen kommen besonders bei Laugen in Anwendung, welche freie Säure in größerer Menge enthalten (bei verwitterten Erzen), sind aber theuer, beim Aufbrennen von Pfannenstein der Gefahr einer Schmelzung ausgesetzt und werden bei schwefelhaltigen Stein- oder Braunkohlen angegriffen. Auch widerstehen sie freier Säure nicht völlig. Da das durch die Wärme ausgedehnte Blei nicht wieder ganz in seinen vorigen Zustand zurückgeht, so verziehen sich die Pfannen leicht und sind häufigen Reparaturen ausgesetzt. Zur Verminderung der Pfannensteinbildung muß entweder die Lauge in steter Bewegung erhalten oder vor vollendeter Concentration abgezogen, geklärt und neuerdings aufgefüllt werden, was Kosten veranlaßt. Zweckmäßige Dimensionen für solche Pfannen sind 4 m Länge, 2,5 m Breite und 0,6 m Tiefe. Kleinere und tiefere Pfannen sind weniger wirksam. Eine Circulirfeuerung unter den Pfannen ist einer Strahlenfeuerung vorzuziehen. Dieselben haben entweder durchweg eine Unterlage von eisernen Platten (Balmünster) oder nur oberhalb des Feuerraumes, was meist genügt und ein besseres Ausnutzen der Wärme veranlaßt, und ruhen sonst auf Eisenstäben.

b) In gußeisernen Kesseln von 0,8 bis 3 cbm Inhalt, um deren Seitenwände der Zug circulirt, bevor er in die Esse mündet (Bonn). Dieselben, dauerhafter als bleierne, eignen sich nur für Laugen, welche wenig freie Säure enthalten und z. B. durch Auslaugen kohlenreicher, bei höherer Temperatur veraschter Erze erhalten sind. Es bildet sich dann während der Siedung nach Verlauf mehrerer Tage eine Incrustation von basischen Salzen, welche das Eisen gegen freie Säure und die lösende Einwirkung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd und neutraler schwefelsaurer Thonerde schützt, und deshalb absichtlich zu Anfang der Periode durch einen dünnen Ueberzug von Kalk und Steinkohlenasche herbeigeführt, aber nicht zu dick werden darf im Interesse des Brennmaterialverbrauches und weil der Kessel springt, wenn der stark gewordene Ueberzug plötzlich los läßt. Schmiedeeisen ist nicht anwendbar, weil es beim Losslassen des Kesselsteines in kurzer Zeit durchgefressen würde. Die erwähnten neutralen Sulfate von Eisenoxyd und Thonerde gehen in unlösliche basische über, indem ein Theil ihrer Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung Eisen auflöst. Die basisch schwefelsaure Thonerde bleibt in der Lauge theilweise in Lösung und fällt meistens erst bei der Alaunmehlbereitung nach Zusatz des Kalisalzes als basisch schwefelsaures Thonerdekali nieder. Dieses ist kalt nur in concentrirter Alaunlösung unlöslich und seine Bildung wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Kohllauge oder von saurem

schwefelsaurem Kalium beim Maunmehlmachen vermieden. Gußeiserne Kessel halten etwa 2 Jahre, kommen ziemlich theuer und lassen in steter Gefahr des Springens, können auch einen Eisengehalt in die Lauge bringen. Man mauert dieselben so ein, daß die Flamme erst den Boden und dann die Wände bestreicht, seltener circuliren die Feurgase nur um letztere.

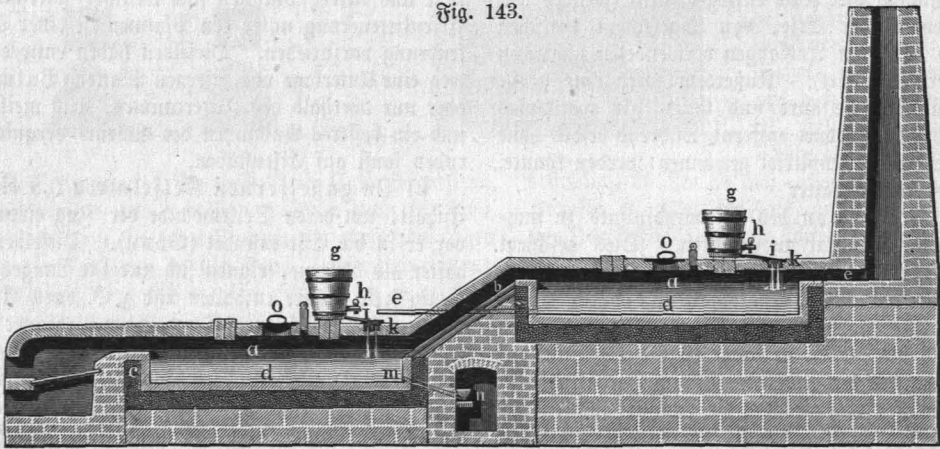
c) In gemauerten Pfannen mit flachem Gewölbe bei directer Wirkung des Feuers auf die Oberfläche der Lauge (Schwemfal, Falkenau, Hurlet, Altsattel). Diese Vorrichtungen haben nicht die Uebelstände der vorigen, gestatten eine Brennmaterialersparung, mehr Sicherheit, weil kein Pfannenstein aufbrennt, und meist eine raschere Verdampfung, indem die Erwärmung der Flüssigkeit unmittelbar geschieht, und weil durch die stete Erneuerung der Atmosphäre über der Flüssigkeit die Verdunstung begünstigt wird, weshalb sie auf größeren Werken immer mehr Eingang finden. Dieselben lassen sich jedoch statt der Kleipfannen da nicht anwenden, wo die Lauge in Folge eines Bittersalzgehaltes bei einer gewissen Concentration eine Salzhaute erhält, welche die gewünschte Berührung der Heizluft mit der Lauge stört (Whitby).

Es haben jedoch diese Pfannen, wenn man einen continuirlichen Betrieb nicht anwendet, den Uebelstand, daß beim Eindringen von Vitriollauge ins Mauerwerk

und Auskrystallisiren darin dasselbe zersprengt wird, welche Zerstörung namentlich leicht eintritt, wenn man jeden Sud der Pfanne entleert und dadurch das Mauerwerk starken Temperaturschwankungen aussetzt. Ein solcher continuirlicher Betrieb, ist ohne Schwierigkeiten durchzuführen bei reducirten Laugen, welche im Wesentlichen nur Eisenoxydul enthalten und wenig Abfälle geben. Alle 4 bis 5 Monate etwa muß die Flugasche ausgeräumt werden. Seger hat Regeln für die Construction solcher Pfannen gegeben. Sie müssen möglichst lang sein, die Lauge muß zur Verhütung von Salzhaute am Feuerende der Pfanne eintreten, das Zuleitungsrohr dicht unter dem Laugenspiegel münden, der Abfluß der concentrirten Lauge muß am Boden an der dem Feuer entgegengesetzten Seite bewerkstelligt werden und der Laugenbehälter des Ofens muß zur Erhaltung eines gleichen Flüssigkeitsniveaus mit einem kleineren Gefäße communiciren, aus welchem aus einem auf der Niveauhöhe der Lauge angebrachten Ausflußrohr ein steter Abfluß von Garlauge in solchem Maße stattfinden muß, als am Feuerende Kohllauge einfließt.

Zu Kreuzkirche hat ein solcher Ofen 19 m Länge, 1,412 m Breite und 0,628 m Laugenhöhe bei 1,18 qm großer Kofstfläche; derselbe liefert in 24 Stunden mit 6,6 bis 7,7 hl Kohlen 5,6 bis 6,2 cbm Garlauge von 37 bis 38° B. aus Kohllauge von 27 bis 28° B.

Fig. 143.



Die aus Sandsteinen oder stark gebrannten Thonziegeln gemauerten Pfannen, deren Fugen sich alsbald durch die gebildeten Sedimente (Gips, basische Eisensalze) versetzen, haben z. B. in der Maunfabrik zu Hurlet nachstehende Einrichtung (Fig. 143):

Aus den Behältern *gg* fließt die Kohllauge durch Hähne *h* in einem Gerinne bei *ik* in die beiden communicirenden, mit einer Feuerung versehenen Pfannen *d*. Mittelst der Röhre *e* kann man die Lauge aus der oberen in die untere Pfanne und mittelst Röhre *m* die concentrirte Lauge nach *n* ablassen. Die Flamme bestreicht vom Kofst aus zunächst den unteren Herd, passirt den Fuchs *b*, geht über den oberen Herd weg und entweicht, mit Wasserdampf beladen, in den Schornstein. Die Oeffnungen *o* dienen zum Reinigen der Pfannen. Solche Pfannen von 1,88 m Länge, 1,88 m Breite und 1,26 m Tiefe vermögen in 24 Stunden 20,4 bis 22,7 cbm Flüssig-

keit zu verdampfen. Damit der Flugstaub möglichst von der Flüssigkeit abgehalten wird, legt man den Kofst gern etwas tief.

Statt der Kofstfeuerung kann man mit Vortheil Generatorgasfeuerung bei gemauerten Pfannen anwenden.

Das Verdampfen geschieht unter fortwährendem Zusatz von Kohllauge und gewöhnlich einem Theile der Maunmutterlange von 40 bis 42° B., welche zweckmäßig in einer von der Hauptpfanne abgehenden Feuerung bis zu dem gehörigen Grade der mittelst des Aräometers erkannten Concentration vorgewärmt wird. Dabei geht vorhandenes schwefelsaures Eisenoxydul bei dem Luftzutritt in sich absetzendes basisches Eisenoxydsalz (Vitriolschmand) über (S. 793), auch kann sich Gips und basisch schwefelsaure Thonerde niederschlagen, und zwar letztere bei Anwendung eiserner Gefäße oder

wenn man, behuf Gewinnung von Eisenvitriol, in der Lauge enthaltenes schwefelsaures Eisenoxyd durch Zusatz von metallischem Eisen in Drydulsalz überführen will. Das metallische Eisen zerlegt die neutrale schwefelsaure Thonerde unter Bildung von Eisenvitriol und unlöslicher basisch schwefelsaurer Thonerde.

Die Lauge muß fortwährend gelinde sieden; bei zu starkem Aufwallen werden Salzhelichen von den Wasserdämpfen mechanisch mit fortgerissen. Der Zusatz von Mutterlauge, welcher am besten geschieht, wenn die Kohllauge mindestens 20° B. zeigt, läßt nicht nur eine Nutzung des noch darin enthaltenen Alauns zu, sondern gestattet auch eine Zeitersparung, indem einestheils die concentrirte Mutterlauge der Kohllauge Wasser entzieht, andertheils, weil die dichtere Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur siedet und somit schneller verdampft wegen der größeren Dichtigkeit und Elasticität der bei dieser Temperatur entwickelten Dämpfe.

d) In gemauerten Pfannen mit eingelegten Feueröhrren, welche von den Feuergasen durchstrichen werden (Burweiler). Ohne daß sich lästiger Kesselflein auf den Köhren abscheidet, wie bei Unterspennen und Kesseln, hat diese Einrichtung doch alle Schattenseiten der vorigen Flammöfen bei periodischem Betriebe.

Der Concentrationsgrad, bis zu welchem die Lauge zu verdampfen ist, um die Menge der nach Ausfällung des Alauns verbleibenden Mutterlauge möglichst zu verringern, hängt ab von der Temperatur im Arbeitsraume (es muß hinreichend Wasser vorhanden sein, damit nicht gleichzeitig der löslichere Eisenvitriol mit Alaun krystallisirt, und sich eine Mutterlauge erzielen lassen, welche für die Nebensalze der Lauge ihrem Sättigungspunkte ziemlich nahe gebracht ist) und ganz wesentlich noch von dem relativen Gehalte derselben an schwefelsaurem Eisenoxydul und Thonerde und muß durch Versuche bestimmt werden. Ist das Thonerdesalz überwiegend (Schwemfal, Falkenau, Schottland, Belgien zc.), so verdampft man die Kohllauge so weit, als es zulässig ist, ohne daß dieselbe bei einer mittleren Temperatur ein den Alaun demnächst verunreinigendes Salz (Bittersalz, Eisenvitriol) auskrystallisiren läßt, und zwar etwa bis zu einer Concentration von 35 bis 40° B., je nach dem größeren oder geringeren Eisengehalte, und fällt alsdann den Alaun durch ein Kalisalz aus. Die erfolgende Mutterlauge kann bei einem hinreichenden Eisengehalte noch auf Eisenvitriol benutzt werden (Vitriolhof zu Goslar), wenn man zur Fällung des Alauns schwefelsaures Kalium und nicht Chlorkalium angewendet hatte, in welchem letzteren Falle das Eisen größtentheils an Chlor gebunden sein würde. Meist werden aber solche Mutterlauge nicht mehr auf Eisenvitriol benutzt. Durch Anwendung höherer Temperatur beim Kösten läßt sich der Entstehung eisenreicherer Laugen entgegenwirken, welche stets — insofern die Eisenvitriolgewinnung nicht die Hauptsache und die Alaunbereitung Nebensache ist — ungern gesehen werden und die Reinheit des Alauns beeinträchtigen.

Sind die Kohllauge reich an Eisenvitriol und ärmer an Thonerdesalz, so verdampft man sie nur bis zu etwa 30 bis 32° B., läßt durch Abkühlung den Eisenvitriol (auch wohl gemischten Vitriol) größtentheils

auskrystallisiren und benutzt die an Thonerdesalz reicher gewordene, nöthigenfalls bis auf 40 bis 44° B. concentrirte Mutterlauge auf Alaun (Balmünster, Goslar, Goldene Adler-Hütte bei Würzburg in Bayern); auch wird der Eisenvitriol wohl anstatt durch Abkühlung der Lösung durch fortgesetztes Verdampfen des Wassers ausgeschieden, welcher Punkt über 38 bis 40° B. hinaus eintritt. Unter Erzeugung des verdunsteten Wassers durch frische Lauge nimmt der Gehalt an schwefelsaurer Thonerde so lange zu, bis die Lösung an diesem Salze gesättigt ist. Weist das Aräometer keine Stärkezunahme mehr nach, so unterbricht man die Verdampfung.

Dieses letztere Verfahren der Vitriolabscheidung empfiehlt sich, wenn man zum Ausfällen des Alauns schwefelsaures Kalium anwenden kann, oder bei erforderlicher Benutzung von Chlorkalium eine hinreichende Menge freie Schwefelsäure zur Bildung von schwefelsaurem Kali vorhanden ist. Ist letzteres nicht der Fall und muß Chlorkalium angewendet werden, so wird durch vorherige Ausfällung von Eisenvitriol die zur Alaunbildung nöthige Menge Schwefelsäure der Lauge entzogen und es entsteht weniger Alaun, indem schwefelsaure Thonerde und Chlorkalium unverbunden bleiben. Je nachdem nun der wohlfeilere Eisenvitriol, oder der theurere Alaun das Hauptproduct ist, hat man das Verfahren zweckentsprechend einzurichten. Es ist gewöhnlich vorzuziehen, erst den Alaun auszuscheiden und dann den Eisenvitriol auskrystallisiren zu lassen, als umgekehrt, weil man dadurch die Ausbringung des theureren Alauns beschleunigt, die Mutterlauge im Winter aufarbeiten kann, wenn mehr Zeit vorhanden ist, und geringere Verluste an schwefelsaurer Thonerde hat, welche beim früheren Ausscheiden des Eisenvitriols auf mechanischem Wege verloren geht. Dagegen erhält man bei vorheriger Ausscheidung des Eisenvitriols eine gesättigtere Thonerdelösung, weniger Mutterlauge und ein feineres Alaunmehl, hat aber mehr Gefäße nöthig, indem zu derselben Zeit die Fabrikation des Alauns und des Eisenvitriols nöthig wird.

Nachdem sich die Gut- oder Garlauge in der Pfanne oder in einem hölzernen, wohl mit Blei ausgeschlagenen Kasten (Schlammkasten) geklärt hat, ist sie, wenn kein Eisenvitriol daraus gewonnen werden soll, zur Alaunbildung fertig. Der sich absetzende Vitriol schmand wird entweder nach vorheriger Calcination zu rothen Farben benutzt, oder bei einem größeren Gehalte an basisch schwefelsaurer Thonerde zur Kohllauge gegeben, um die Zerlegung der Erdsalze zu befördern.

5. Die Darstellung von Alaunmehl in den Schüttelkästen. Die geklärt, möglichst concentrirte Garlauge, welche zweckmäßig auf die S. 793 angegebene Weise von Eisen befreit worden, läßt man in große flache Holzkästen (Schüttel-, Rühr-, Kühl- oder Mehlkästen) ab, füllt dieselbe durch fleißiges Umrühren, wobei, wenn sie nicht zu concentrirt ist, nichts auskrystallisiren darf, fügt eine in möglichst wenig Wasser gelöste heiße Kalisalzlösung hinzu und rührt oder schüttelt dabei fortwährend um (das Schütteln), wobei sich sofort und während des Erkaltes nach 2 bis 8 Tagen der Alaun als ein krystallinisches Pulver

(Maunmehl, Halbalaunmehl) abscheidet, indem das entstandene Doppelsalz nicht hinreichendes Wasser vorfindet, um in Auflösung zu bleiben. Beide Lösungen werden zur Verminderung des Alaunverlustes möglichst concentrirt angewendet. Wollte man den Alaunfluß in trockenem Zustande anwenden, so würde, weil man den Sättigungspunkt nicht gehörig erkennen kann, das Alaunmehl leicht durch einen Ueberschuß des Fällungsmittels verunreinigt werden, welches sich, wie z. B. schwefelsaures Kalium, nur schwierig davon auswaschen läßt. Das auf letztere Weise gewonnene Alaunmehl ist häufig durch große Mengen basischer Salze verunreinigt, welche die Reinigung erschweren. Zuweilen löst man das Niederlagsmittel in der Lauge kurz vor der Gare auf, wobei aber eine starke Bildung von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd-Kalium stattfindet, und bringt die Flüssigkeit dann in die Schüttelkästen. In der Mehlform schließt der Alaun weniger fremde Salze, namentlich weniger Eisensalze, ein. Das statt der Thonerde in den Alaun als isomorpher Bestandtheil eingegangene Eisenoxyd läßt sich nur durch ein oft wiederholtes Raffiniren oder auf die S. 793 angegebene Weise entfernen; die Größe des Gehaltes hängt ab von dem Eisenoxydgehalt der Laugen und der Menge Alkalizusatz. Ist die Fällung von Alaun unvollständig, so ist er eisenärmer, wird aber eisenreicher, sobald die Menge des Zusatzes sich dem erforderlichen Maximum nähert, um alle Thonerde zu fällen. Das Röhren geschieht gewöhnlich mit Holzfrüden, seltener mittelst einer maschinellen Vorrichtung, einer stehenden beweglichen Welle mit horizontalen Armen. Nur bei Laugen, welche sehr wenig eisen- und gipshaltigen Schlamm absetzen, läßt sich das Kalisalz direct in der Siedepfanne zur Garlauge setzen. Man erspart auf diese Weise eine besondere Auflösung desselben, sowie die dadurch herbeigeführte Verdünnung der Garlauge. Zuweilen erzeugt man kein Alaunmehl, sondern läßt den Alaun in Krystallen anschießen (Goslarscher Halbalaun, erster Alaun zu Hurler, Kohalaun in Bonn).

Die Wahl des Präcipitationsmittels hängt hauptsächlich von dessen Preis, dann aber auch von der Beschaffenheit der Garlauge ab, ob dieselbe z. B. freie Säure enthält, oder im Wesentlichen nur neutrale schwefelsaure Thonerde, oder neben dieser mehr oder weniger fremde schwefelsaure Salze, namentlich Eisensalze.

Es kommen zur Anwendung:

a) Neutrales (Duplicatsalz) und saures schwefelsaures Kalium. Ersteres Salz, K_2SO_4 , erfolgt z. B. als Nebenproduct bei der Reinigung der Potasche, bei der Bereitung der Varec- oder Kelp-soda in England, welche reich an Kalisalzen ist und neben schwefelsaurem Kalium auch Chlorkalium enthält, ferner durch Neutralisation des sauren schwefelsauren Kaliums mit Holzaschenlauge oder ungereinigter Potasche, welche reich an neutralem schwefelsaurem Kalium ist. Von diesem Salze lösen 100 Th. Wasser bei $0^\circ C.$ 8,36, bei $12^\circ C.$ 10 und bei $100^\circ C.$ 26 Th. Das saure schwefelsaure Kalium, $KHSO_4$, wird als Nebenproduct erhalten bei der Zersetzung des Kalisalpeters durch Schwefelsäure behufs der Salpetersäure-

bereitung zc. Dieses Salz löst sich in Wasser leicht auf. Das neutrale Salz kann bei der Alaunbereitung fast unter allen Umständen vortheilhaft zur Anwendung kommen; nur wenn die Garlauge schwefelsaures Eisenoxyd enthält, so kann sich neben Alaun basisches Eisenoxydsalz oder basisch schwefelsaures Eisenoxyd-Kalium als schwerlösliches gelbes Pulver mit dem Alaunmehl abscheiden. Es empfiehlt sich deshalb, bei eisenhaltigen Laugen dem schwefelsauren Kalium eine gewisse Menge Chlorkalium beizumengen, welches sich mit dem schwefelsauren Eisenoxyd zu schwefelsaurem Kalium und leicht löslichem Eisenchlorid umsetzt. Wenn die Kohlauge in eisernen Gefäßen verdampft ist, so kann dieselbe basisch schwefelsaure Thonerde (S. 794) in Lösung erhalten, welche meist erst dann in Gestalt eines weißen, häufig faserig krystallinischen Pulvers von basisch schwefelsaurem Thonerde-Kalium niederfällt, wenn man die Garlauge mit neutralem schwefelsaurem Kalium versetzt. In solchem Falle wendet man zweckmäßig zur Fällung saures schwefelsaures Kalium an, welches die basisch schwefelsaure Thonerde in neutrale umwandelt und so die Präcipitation des bezeichneten Salzes verhütet.

b) Chlorkalium oder Digestivsalz, KCl , kommt als das billigste Kalisalz in Anwendung, wenn neben der schwefelsauren Thonerde so viel andere schwefelsaure Salze von Eisenoxydul, Eisenoxyd, Magnesia zc. vorhanden sind, daß sich die zur Alaunbildung erforderliche Menge schwefelsaures Kalium bilden kann, während das Eisen als leicht lösliches Chloreisen nicht an der Krystallisation Theil nimmt. Enthält die Garlauge hauptsächlich nur schwefelsaure Thonerde, so wird ein Theil derselben zur Umwandlung des Chlorkaliums in schwefelsaures Kalium verwandelt, welches Alaun bildet, aber gleichzeitig geht Chloraluminium in Lösung und führt zu nicht unbedeutenden Alaunverlusten. Ist eine bis $36^\circ B.$ eingedampfte Kohlauge ganz mit Eisenvitriol gesättigt, so genügt dennoch dessen Schwefelsäuremenge nicht, um alles zur Fällung der Lauge erforderliche Chlorkalium in schwefelsaures Kalium zu verwandeln.

Daß eine geringe Menge Chlorkalium, neben schwefelsaurem Kalium, zur Fällung des Alaunmehles angewendet, den Eisengehalt des Alauns vermindern kann, ist bereits erwähnt.

Enthält die Thonerdelösung freie Schwefelsäure, so wird durch dieselbe aus dem Chlorkalium Salzsäure ausgeschieden, welche die Bleigefäße angreift. Dies wird vermieden, wenn man eine Lösung zu erhalten sucht, welche nicht so viel freie Säure enthält, um durch Verbindung mit Alkali die ganze zur Umwandlung der schwefelsauren Thonerde in Alaun nöthige Menge schwefelsaures Alkali zu liefern, sondern weniger, z. B. $\frac{3}{4}$ so viel, was vom Eisengehalte der Lösung abhängt. Diese Flüssigkeit wird mit so viel Chlorkalium versetzt, daß dieses durch Zerlegung mit den vorhandenen schwefelsauren Eisensalzen den Rest des zur Alaunbildung nöthigen Alkalis liefert.

Von reinem Chlorkalium lösen 100 Th. Wasser bei $12^\circ C.$ 32 und bei $100^\circ C.$ 59,4 Th. Wegen dieser leichten Löslichkeit kann die Chlorkaliumlösung kalt angewendet werden, während die des schwefelsauren Kaliums heiß sein muß.

c) Potasche, namentlich die unreineren, an schwefelsaurem Kalium reichen Sorten kommen bei Laugen mit freier Säure oder bei gleichzeitiger Anwendung von saurem schwefelsaurem Kalium zur Nutzung (z. B. zu Altsattel, Falkenan).

Beim Rösten von Maunschiefen mit Holz kann letzteres so viel Kali in der Asche liefern, daß sich demnächst die concentrirte Kohllauge direct zu Maun versieden läßt und man nur zu den dabei erfolgenden Mutterlaugen Potasche zu setzen braucht, um daraus noch Maun zu gewinnen (früher bei Lüttich).

Zu einer neutralen Lösung von schwefelsaurer Thonerde hinzugefügt, bildet die Potasche unlöslichen oder in der concentrirten Mutterlauge löslichen basischen Maun (S. 765), wodurch ein Maunverlust entsteht. Bei Anwendung von Potasche muß die Fällung mit der bereits abgekühlten Lauge vorgenommen werden, weil dieselbe schon einen Theil fertig gebildeten Maun enthalten kann und dieser in Siedhize als basischer Maun gefällt werden würde. Holzasche empfiehlt sich wegen ihres Kaligehaltes nicht.

Die Menge des anzuwendenden Fällungsmittels (Maunfluß) hängt vom Thonerdegehalte der Garlauge, vom Kaligehalt des Kalisalzes, sowie von der Qualität des letzteren u. ab und wird vor der Fällung annähernd durch eine Maunprobe ermittelt. Diese kann auf folgende Weise angestellt werden:

a) Man fügt in einem graduirten Glaszylinder einer abgemessenen oder abgewogenen Menge der Garlauge so lange in kleinen Portionen eine in Kochhize gesättigte Auflösung von reinem schwefelsaurem Kalium hinzu, als noch Maunmehl gebildet wird. Nach jedem Zusatze rührt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage auf und beobachtet, ob sich das Volumen des Mauns vermehrt hat. Ist dieses nicht mehr der Fall, so ist die Probe beendet und die Menge des gemessenen Maunmehls giebt den Maßstab für den Gehalt der Garlauge ab. 100 Th. neutrales schwefelsaures Kalium geben der Rechnung nach 545 Th. Maun. Man begeht keinen großen Fehler, wenn man statt der Gewichtstheile Volumtheile der Flüssigkeiten in Rechnung bringt. Bei Anwendung von saurem schwefelsaurem Kalium rechnet man auf 1 Th. einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurer Thonerde 1 Th. dieses Kaliumsalses, und 100 Th. des letzteren können 389 Th. krystallisirten Maun liefern. Da bei dieser Probe das schwefelsaure Kalium wegen seiner schweren Löslichkeit ebenfalls in krystallinischem Zustande niederfallen kann, so wendet man zu dem Versuche besser das leicht lösliche schwefelsaure Ammonium an und berücksichtigt dabei, daß 1 Th. davon 1,32 Th. schwefelsaurem Kalium und 1,13 Th. Chlorkalium in der Wirkung gleich ist. Bei Mutterlaugen, welche abgeseigt werden, muß man den Flußzusatz so normiren, daß alles Thonerdesulfat in Maun verwandelt wird. Sollen aber die Mutterlaugen noch weiter verarbeitet werden, so genügt $\frac{6}{7}$ bis $\frac{7}{8}$ des durch die Probe gefundenen Alkalizusatzes.

b) Man vermischt eine bestimmte, etwa die zwölfte Gewichtsmenge Garlauge mit der einfachen Gewichtsmenge des auf seine Alaunbildende Kraft zu prüfenden Kaliumsalses. Dieses wird in einer kleinen

bleipfanne in schwacher Lauge (Waschlauge) aufgelöst, in heißem Zustande der bis dahin durch fleißiges Umrühren ziemlich erkalteten Garlauge in einem Becherglase zugefetzt und unter stetem Umrühren bis auf 18° C. abgekühlt. Nachdem von dem ausgefällten Maun die Mutterlauge abgeseigt, trocknet man ihn zwischen Fließpapier bei 19° C. so lange, bis zwei Wägungen dasselbe Resultat geben. Aus dem gefundenen Gewichte des Mauns läßt sich die Menge Kaliumsals, welche zur Bildung von 100 Th. Maun erforderlich ist, berechnen. Auf dem Maunwerke Schwemfal werden bei Ausführung der Maunproben auf 100 g Kaliumsals 1800 g angesiedete Gutlauge von 1,25 spec. Gew. genommen. Bei ärmeren Kaliumsalsen nimmt man auf 1 Th. derselben 12 Th. Gutlauge.

c) Auf dem Vitriolhofe zu Goslar thut man in jede von fünf kleinen bleiernern Pfannen 0,5 l Gutlauge, erwärmt auf einer Kochplatte und setzt der Reihe nach 25, 50, 75, 100 und 125 g Maunfluß hinzu. Sobald unter Erwärmen vollständige Lösungen erhalten worden, gießt man dieselben in fünf Porcellanschalen und läßt während 24 Stunden an einem kühlen Orte Maun daraus anschießen. Dieser wird zwischen Löschpapier getrocknet, bis auf $\frac{1}{2}$ g gewogen und die Differenz zwischen den fünf Proben ermittelt. Man nimmt alsdann diejenige Probe zum Anhalt, bei welcher zuletzt die Differenz über 25 g beträgt.

Erhielt man z. B. von 0,5 l Lauge:

bei Probe					
1	mit 25 g	Maunfluß	100 g	Maun	Differenz
2	" 50 "	"	175 "	"	75
3	" 75 "	"	225 "	"	50
4	" 100 "	"	250 "	"	25
5	" 125 "	"	270 "	"	20

so ist Probe 3 maßgebend.

Alle diese Proben sind nicht scharf, und es bleibt mehr oder weniger Kaliumsals und aufgelöstes Maun in den Mutterlaugen. Dadurch, daß man die Mutterlaugen von verschiedenen Mehlmachungen in einem gemeinschaftlichen Reservoir ansammelt, können die Thonerde- und die kalihaltigen Mutterlaugen sich hinsichtlich ihrer verschiedenen Salzgehalte ausgleichen und noch Maun geben. Durch theilweisen Zusatz der Mutterlaugen beim Sieden der Kohllaugen kommen die bezeichneten Salze ebenfalls wieder zur Nutzung.

Theoretisch geben 100 Th. neutrales schwefelsaures Kalium mit 196 Th. schwefelsaurer Thonerde 545 Th. Maun und 100 Th. schwefelsaure Thonerde mit 50,9 Th. neutralem schwefelsaurem Kalium 277 Th. Maun.

Enthalten nun 100 Th. Lauge bei 10° C. beispielsweise 30 Th. schwefelsaure Thonerde und eben so viel Eisenvitriol, so werden durch Zusatz von 15,27 Th. neutralem schwefelsaurem Kalium 83,1 Th. Maun gebildet werden. Zur Auflösung der 15,27 Th. neutralen schwefelsauren Kaliums sind 59 Th. Wasser von 100° C. erforderlich, so daß in den zusammengemischten Lösungen von Thonerde und Kaliumsals, welche 83,1 Th. Maun geben, 159 Th. Wasser vorhanden sind. Da nun 100 Th. Wasser bei 10° C. nur 9,52 Th. Maun in Lösung erhalten, so bleiben bei Abkühlung der Flüssigkeit bis zu genannter Temperatur in den 159 Th. Wasser

nur 15,1 Th. Alaun in Auflösung, während die übrigen 68 Th. des Doppelsalzes als Alaunmehl gewonnen werden.

Von Chlorkalium ist für die Fällung gleicher Mengen Alaun in Verhältniß von 117:100 weniger erforderlich, und einen ziemlich gleichen Vortheil erzielt man bei Anwendung von schwefelsaurem Ammonium, nur stellt sich hierbei der Nachtheil heraus, daß durch dasselbe im Verhältniß von 100:95,6 weniger Alaun erhalten wird.

Eine genauere quantitative Analyse der Lauge führt man so aus, daß man in einem Theile derselben die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, in einem anderen das Chlor durch salpetersaures Silber ausfällt und in einem dritten die Basen Thonerde, Eisenoryd, Kalk, Magnesia und die Alkalien nach den gebräuchlichen Methoden bestimmt.

Als Producte von der Alaunmehlbereitung erfolgen:

a) Alaunmehl (Kohalaun), welches, nachdem die Mutterlauge davon entfernt, auf neben den Schüttelkästen befindliche schräge Brücken (Pritschen, Waschbühnen) geschaufelt und nach dem Abfließen der eingeschlossenen bräunlichen Mutterlauge ausgewaschen wird, indem man es unter Zufluß eines dünnen Wasserstrahles fortwährend umrührt. Auch hat man Washkästen mit von den Seiten nach der Mitte ansteigenden Böden, hierdurch in zwei Abtheilungen getheilt. Man rührt das Alaunmehl in der einen Abtheilung erst mit Alaunlösung, dann mit Wasser zu einem dünnen Brei an, schleudert diesen durch kräftiges Reiben und Schlagen abwechselnd aus der einen Abtheilung in die andere und bringt nach Entfernung der Flüssigkeit mittelst eines Hebers das gewaschene Mehl auf eine schräge Bühne oder in einen Abtropftrichter. Auch kann das in Körben befindliche Mehl durch wiederholtes Einsetzen derselben in kaltes Wasser ausgewaschen werden. Zur möglichsten Entfernung des Eisensalzes empfiehlt sich ein Auswaschen mit einer kleinen Portion Wasser. Man hört damit auf, wenn Blutlaugensalz das Washwasser nicht mehr bläut.

Alle diese Methoden sind mit einem bedeutenden Verbrauch an Wasser und nicht unbeträchtlichen Alaunverlusten verbunden. Weit bessere Resultate erhält man durch Ausschleudern des Mehles in einer Centrifuge mit 800 bis 1000 Umdrehungen pro Minute bei einem 1 mm dicken feindurchstochenen Bleisiebe. Der Mantel sowohl wie die Lauftrommel sind zum Schutz gegen Oxidation innen mit Blei ausgekleidet und außen mit einem Gemisch von 1 Steinkohlentheer und 1 Asphalt angestrichen.

Das gewaschene Alaunmehl wird meist durch ein- oder mehrmaliges Auflösen in wenig heißem Wasser und Krystallisiren gereinigt (raffinirt) und in die im Handel erwünschte Form gebracht, zuweilen aber auch auf Trockenherden getrocknet und unter dem Namen pulverisirter Alaun in den Handel gegeben.

Hat man, was seltener, den ersten Alaun nicht in Mehlform, sondern in Krystallen erhalten, so werden dieselben in einem Troge mit Raffinationsmutterlauge, zuletzt mit Wasser durch kräftiges Rühren und Schlagen gewaschen, dann durch Auflösen in heißem Wasser und

Krystallisirenlassen noch ein- oder zweimal raffinirt (Goslar, Hurler, Bonn). Bei einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc. Eisenalaun genügt ein einmaliges Raffiniren; bei mehr muß dieses noch ein- bis zweimal wiederholt werden. Dabei werden die Krystalle entweder zer schlagen, oder besser stellt man vor der letzten Krystallisation immer wieder Mehl her.

b) Mutterlauge von etwa 40° B. Dichtigkeit. Dieselbe wird je nach ihrer Beschaffenheit entweder, nachdem noch Eisenvitriol daraus angeschossen, weggethan (Goslar), oder beim Versieden der Kohlauge ganz oder theilweise zugefegt (Altsattel, Falkenau), oder für sich allein in gemauerten Pfannen eingesotten, nochmals auf Mehlalaun benutzt und die dabei erfolgende Absatzmutterlauge in große Bassins geführt, in denen sich noch Alaun und im Winter Glaubersalz ausscheidet (Schwemsal). Behuf Benutzung auf Mehlalaun fügt man zu einer Probe Mutterlauge einmal Alaunfluß, zu einer anderen Probe Gultange, um zu erfahren, welcher und wie viel Zusatz zur Alaunbildung erforderlich ist. Diese Proben werden ebenso ausgeführt, wie die Gultangenproben.

Man benutzt eine eisenhaltige Mutterlauge wohl noch auf rothe Eisenfarben (S. 792), oder nach vorherigem Zusatz von metallischem Eisen auf Eisenvitriol, zur Darstellung von Berlinerblau, mit Kalk eingetrocknet als Düngmittel, ferner zur Bildung von Ammoniumsalzen, sowie von Glaubersalz und Bittersalz etc.

c) Washwasser. Die Washwasser werden durch wiederholte Anwendung zum Waschen concentrirt und beim Versieden der Kohlauge zugefegt, oder sie werden zum Auflösen des Alaunflusses benutzt.

6. Umkrystallisiren (Raffiniren, Waschen) des Kohalauns. Zur möglichst vollständigen Abscheidung des Eisens und zur Erzielung im Handel geforderter großer octaedrischer Krystalle wird der Alaun entweder nur einmal oder auch zweimal raffinirt, indem man im letzteren Falle das Alaunmehl in bleiernern Pfannen oder in gußeisernen oder kupfernen Kesseln in $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes Wasser löst, die Lösung bis zu einer gewissen Concentration (z. B. 40° B.) bringt und durch Rühren beim Abkühlen abermals Mehl erzeugt, oder indem man den in Krystallen erhaltenen Koh- oder Halbalaaun in durch Wasserdampf erhitztem Wasser in steinernen Eisternen löst, die concentrirte Lösung sich einige Zeit abklären läßt und dann in gemauerte Kühlgefäße überführt, in welchen sich zweiter Halbalaaun in Krystallen ansetzt, die dann zur endlichen Raffination kommen. Auch thut man den Alaun wohl in ein mit Blei ausgekleidetes Holzgefäß und läßt Dampf bis zur Lösung desselben eintreten, oder man führt den Dampf in einen mit Alaun gefüllten bleiernern oder gußeisernen Trichter, welcher durchlöchert oder unten mit einer durchlöcherten Bleiplatte geschlossen ist und über einem Sammelgefäße steht, in welches die heißgesättigte Lösung abfließt. Nach mehrstündigem Stehen wird die klare Lösung zur Krystallisation von dem sich abscheidenden basischen Alaun abgezapft.

Die Raffination wird meist auf die Weise ausgeführt, daß man

a) das Halbalaunmehl oder Halbalaunkrystalle in bleiernen Pfannen in möglichst wenig Wasser auflöst, die Lösung bis zu einem gewissen Grade (48 bis 50° B.) concentrirt und in die hölzernen, wohl mit Blei ausgeschlagenen Krystallirgefäße, Setz- oder Wachsgefäße, von der Form abgestumpfter Kegel oder viereckiger Anschlußkästen zur Krystallisation abläßt.

b) zur Auflösung des Alauns nur Wasserdampf anwendet, um möglichst rasch concentrirte Lösungen zu erhalten. Man bedient sich hierzu hölzerner, mit Blei ausgeschlagener bedeckter Kästen, auf deren Boden der Dampf mittelst eines durch den Deckel geführten Rohres tritt und den auf durchlöchernten Querlatten vertheilten Alaun zur Lösung bringt (England, Schottland). Oder es befindet sich über dem Kasten als Deckel ein bleierne Sieb, welches das Alaunmehl aufnimmt und von Wasserdampf durchdrungen wird, den man durch zwei bleierne Schlangenvohre in den Kasten leitet (Schwemfal). Auch besitzt wohl der das Alaunmehl aufnehmende Apparat die Gestalt eines im Deckel befestigten bleiernen Trichters, dessen Seitenwände mit Löchern von 6,5 mm Durchmesser, und zwar 3046 auf 1 qm Fläche, versehen sind. Der Dampf wird durch ein den Deckel durchschießendes Rohr in den Kasten geleitet und es tröpfelt alsbald die Lösung bei einer Temperatur von 100° C. auf den Boden des Kastens. Im Trichter in geringer Menge etwa zurückbleibender basischer Alaun wird zur Alaunflüßlösung gesetzt und wieder aufgelöst. Die Lösung von 1,485 bis 1,515 spec. Gew. wird alle paar Stunden in die Wachsgefäße abgelassen, in denen der Alaun in um so größeren Krystallen anschießt, je langsamer man die Lösung abkühlt. Aus diesem Grunde werden die Wachsgefäße bedeckt gehalten. Durch Einhängen von Rohrstäben in die Lösung kann man die Krystallisation beschleunigen; sonst setzt sich der Alaun am Rande und am Boden der Gefäße je nach der Quantität der Lösung in einer mehr oder weniger dicken, nach innen krystallisirten Kruste ab. Größere Krystalle können das Faß in seinem Durchmesser durchkreuzen.

Nach beendigter Krystallisation, deren Dauer sich hauptsächlich nach der Lufttemperatur richtet, wird zunächst die Mutterlauge von den Krystallen entfernt. Erfolgen letztere hauptsächlich an Rohrstäben (Goslar), und ist die an Boden und Wänden der Kästen befindliche Kruste verhältnißmäßig dünn, so läßt man die Mutterlauge durch ein Zapfloch am Boden in eine zum Mutterlaugeabfassen führende Rinne ab, wirft die an den Rohrstäben haftenden Krystalltrauben (wohl Föckel genannt) in einen vorn offenen Kasten oder auf Pritschen mit geneigter Sohle, damit die Mutterlauge ablaufen kann, stößt einige Zeit nach dem Abfließen der Mutterlauge die Krystalle von den Wänden (Umgut) und von dem Boden (Bodengut) ab und hält beide separirt, weil letztere unreiner sind. Föckel und Umgut werden mit kaltem Wasser gewaschen, auf schrägen Pritschen getrocknet, gesiebt und die Siebgröße in Fässer gepackt in den Handel gegeben. Siebfeines und Bodengut werden aufgelöst und gewöhnlich mit Halbalaun aus Mutterlauge nochmals raffinirt.

Zur Ersparung der Faßtage beim Transport des

Alauns, oder zur Abkürzung der Arbeit, dient auf größeren Alaunwerken dasjenige Verfahren, nach welchem man hohe Wachsgefäße aus gut passenden, inwendig in den Fugen mit Thon verschmierten, auch wohl mit Blei gefütterten Stäben oder Dauben von Eichenholz, mit Eisenreifen umgeben, zusammensetzt und sich an Wänden und Boden eine dicke Alaunkruste bilden läßt. Nach beendigter Krystallisation nimmt man die Eisenreifen und nummerirten Dauben weg (Fig. 144), schlägt unten in die

Fig. 144.



Wandungen des Alauncoms einige Löcher, durch welche die Mutterlauge in eine Rinne abfließen kann, oder schöpft die Mutterlauge aus, oder zieht sie mittelst eines Hebbers ab, säubert die Außenseiten mit einem Beile von anhaftenden Unreinigkeiten, zerschlägt die Masse, wäscht sie mit kaltem Wasser und trocknet sie auf gegen den Horizont geneigten Bühnen (Schwemfal). Man hält auch wohl das Umgut von dem abgeschlagenen Bodengut getrennt und giebt ersteres ohne weiteres in den Handel, während letzteres zerkleinert, gewaschen und getrocknet und nöthigenfalls bei schlechter Beschaffenheit nochmals beim Lösen des Alaunmehls zugefetzt wird (Falkenau). Zuweilen wird, wie auf dem Bonner Alaunwerk, das Bodengut vom Umgut abgesägt und das mit den festgekeilten Holzreifen umgebene cylindrische Umgut direct in den Handel gegeben, wenn man es nicht vorzieht, den Alauncoms in Streifen zu zersägen und diese in etwas Stroh gepackt zur Achse zu bringen.

Auf englischen und schottischen Alaunwerken nimmt man zur Ersparung an Wachsgefäßen die Dauben vom Alauncoms ab, wenn dessen Wände dem inneren Drucke der Flüssigkeit hinreichend widerstehen. In diesem Zustande bleibt dann der Alauncoms stehen, bis alles auskrystallisirt ist, worauf man die Mutterlauge abzapft und wie oben verfährt.

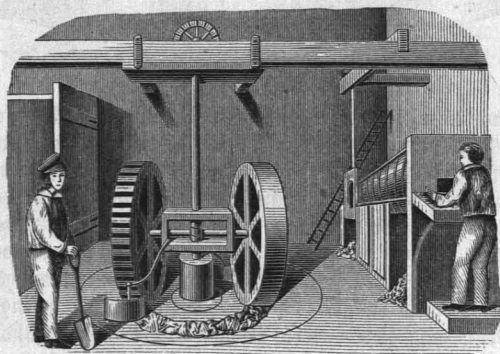
Um die sich anfänglich bildende Alaunkruste zu halten, damit sie nicht herunterfällt und dadurch die Krystallisation stört, werden wohl auf die Flüssigkeit der eben gefüllten Wachsgefäße mehrere Holzstäbe quer über einander gelegt (Belgien).

Die Producte von der Raffination sind:

a) Alaun (Wachs-, Alaunfaßgut) in Gestalt größerer und kleinerer Krystalle oder oblonger

Blöcke mit Krystallen nach der Innenseite zu, oder in Form von hohlen abgestumpften Kegeln, äußerlich glatt, innerlich krystallisirt. Zweimal umkrystallisirte Waare wird wohl raffinirter Alaun genannt (Schwefelsal). Da der Alaun in Pulverform leichter löslich ist als in Stücken, was bei seiner Verwendung in Färbereien und Kattundruckereien Erleichterung der Arbeit gewährt, so kommt derselbe auch als Alaunmehl (nicht zu verwechseln mit dem in den Schüttelkästen S. 798 erzeugten Alaunmehl) in den Handel. Das Mehl wird in Schüttelkästen erzeugt, ausgewaschen oder ausgeschleudert, auf einer Holz Bühne oder auf mit grober Leinwand überzogenen Horden 20 bis 25 mm hoch aufgeschichtet, bei gewöhnlicher Temperatur, oder gelinder Heizung getrocknet; auch führt man das Mehl behuf schnellerer und billigerer Trocknung und Ersparung der großen Trockenräume in einem langsam rotirenden Zinkblechcylinder einem durch ein kleines Gebläse erzeugten, auf 35 bis 40°C. erhitzten Windstrome entgegen. Zuweilen erzeugt man Alaunmehl durch Zerkleinerung von Krystallen unter Kollermühlen (Fig. 145). Dieselben bestehen aus zwei an einer hori-

Fig. 145.



zontalen Achse befestigten schweren Rädern von Gußeisen, das eine an der Peripherie cannelirt, das andere glatt. Die horizontale Radachse ist an einer stehenden Welle befestigt, bei deren Drehung die Räder im Kreise herumlaufen. Der Alaun wird stets im Bereich ihres Kreislaufes durch zwei verticale Bleche gehalten, von denen das eine denselben nach einwärts, das andere nach auswärts segt. Die geriefelte Walze zerquetscht die größeren Fragmente, bevor sie der Thätigkeit der glatten Oberfläche der anderen unterworfen werden. Nach gehöriger Zerkleinerung wird das Pulver in ein seitwärts gelegenes Cylindersieb geschafft, dessen unterer schwach geneigter Theil aus Drahtgaze und die obere Wölbung aus Weißblech besteht. Bürsten im Inneren des Cylinders treiben beim Rotiren desselben das Alaunmehl durch die Gaze, welches sich in darunter befindlichen Kästen ansammelt, während die unten aus dem Cylinder tretende Siebgröße nochmals unter die Walzen der Kollermühle kommt. Der größte Theil des schottischen Alauns geht in gemahlenem Zustande in den Handel.

Auch wird der Alaun bei der letzten Krystallisation wohl gleich als Alaunmehl abgetrennt, wie dasjenige von einer früheren Krystallisation.

b) Mutterlauge (Wachslauge). Dieselbe kann je nach der Beschaffenheit des Alaunerzes und des angewendeten Alaunflusses schwefelsaure Salze von Eisenoxydul, Eisenoxyd, Magnesium, Alkalien, ferner Chlorsäure, freie Schwefelsäure und andere Bestandtheile enthalten, meist aber in geringeren Mengen, als die Mutterlauge von der Mehlbereitung (S. 804). Sie findet je nach ihrer Beschaffenheit eine ähnliche Verwendung wie diese.

c) Waschwasser werden ähnlich behandelt, wie die Waschwasser vom Alaunmehl, gewöhnlich bei 8 bis 12° B. zum ersten Waschen von Rohalaun und Auflösen des alkalischen Flusses, oder man setzt sie leichten Waschwässern bei der Laugerei zu.

d) Unauflöslicher Rückstand auf dem Bodengut, welcher, zum Theil aus basischem Alaun bestehend, in einem Sumpfe gesammelt und entweder in den Rohlaugenbehälter gethan (S. 791), oder zu der eisenvitriolhaltigen Mutterlauge gesetzt wird, wobei derselbe durch die in Folge der Oxydation des Eisenvitriols entstehende freie Schwefelsäure gelöst wird. Auch kann sich eine directe Behandlung desselben mit Schwefelsäure lohnen.

B. Alaunbereitung aus Schwefelkies und Thon enthaltenden Stein- und Braunkohlen. Das Kohlenklein wird in bis zu 18 m langen Haufen von etwa 3 m Breite und 2 m Höhe aufgestürzt, oberflächlich angezündet und ähnlich behandelt, wie Alaunerde. Man läßt die Veraschung langsam von außen nach innen fortschreiten, befördert sie durch Abtragen der veraschten Decke, mäßigt die Hitze nöthigenfalls durch Aufbringen von schon ausgelaugetem Erz und besprengt die Haufen zuweilen mit Wasser.

Die etwa alle 14 Tage abgenommene veraschte Decke wird ausgelauget und die Lauge auf Alaun benutzt, da bei diesem Brennen ähnliche Vorgänge stattfinden, wie beim Rösten der eigentlichen Alaunerze (S. 787).

Zu Tschermig in Böhmen hat man z. B. Braunkohlenaschen auf Alaun benutzt, desgleichen früher in Oberschlesien Staubkohlen, welche sich wegen Mangels an Absatz auf den Halben angehäuft haben würden.

Ein Haufen von den oben angegebenen Dimensionen erforderte zum völligen Veraschen 8 bis 12 Monate, und man erhielt von 100 hl Kohlenklein etwa 14 hl Asche und daraus 41 kg Alaun. Die ausgelaugete Asche diente zum Bedecken der Haufen, oder man ließ sie nochmals verwittern.

Die erhaltene Kohllauge wurde theils in gußeisernen Kesseln, theils in bleiernern Pfannen concentrirt und mit Potasche oder Seifeniederfluß behandelt.

Die gesunkenen Alaunpreise haben diese Fabrication des Alauns nicht in Aufnahme kommen lassen.

III. Darstellung des Alauns aus Materialien, welche die Elemente zur Bildung von schwefelsaurer Thonerde nicht enthalten und auch einen Zusatz von Kaliumsalz erfordern.

Hierher gehören diejenigen Methoden, nach denen man thonhaltige Substanzen, z. B. Thon, Alaunschiefer, Kieselschiefer, entweder direct mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Dämpfen (Linz) behandelt,

oder die Thonerde führenden Körper. (Feldspath, Kryolith) zuvor aufschlieft.

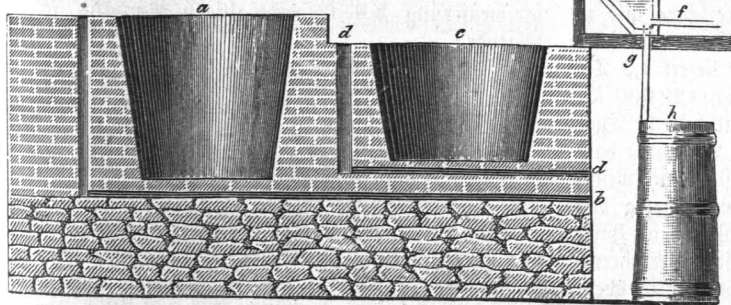
Auch kann man thonhaltige Substanzen mit Schwefelsäure mengen, rösten und auslaugen (Methoden von Goffage und Richardson).

A. Zerlegung thonerdehaltiger Substanzen (Thon, Thonschiefer, Alaunschiefer u.) direct durch Schwefelsäure.

Eine sehr bedeutende Menge Alaun wird aus möglichst kalk- und eisenfreiem Thon dargestellt.

Der zur Darstellung von Alaun gewählte Thon (am besten Pfeifenthon) wird zunächst mäßig gegliht, damit er mehr Porosität erlangt und die auf ihn einwirkende Schwefelsäure besser eindringen kann, denn frischer Thon hat eine weit längere Zeit nöthig, als wenn er vor dem Zusatz der Säure gegliht und pulverisirt worden ist; jedoch ist ein zu starkes Glühen zu vermeiden. Nachdem der gebrannte Thon gepulvert und gesiebt ist, wird er mit 45 Proc. seines Gewichts

Fig. 146.



Schwefelsäure von etwa 48 bis 50° B. in einem Flammofen, dessen Sohle aus gemauerten Pfannen besteht, angerührt und darin bis zu 70° erhitzt, welches mit Hilfe der vom Calcinirofen weggehenden Wärme geschehen kann. Es tritt nun die Zersetzung ein, indem sich unter Bildung von schwefelsaurer Thonerde die Kieselsäure abscheidet, wodurch die Masse consistenter wird. Dieselbe wird alsdann aus dem Ofen entfernt und einige Zeit der Luft ausgesetzt, um noch die völlige Zersetzung des Thons durch Schwefelsäure herbeizuführen, so daß sie nun ausgelaugt werden und die erzielte, schwefelsaure Thonerde enthaltende Kohllauge, wie früher angegeben, mit schwefelsaurem Kalium versetzt werden kann.

Einige Fabrikanten wenden große mit Blei ausgefütterte Pfannen oder Tröge an, um den zubereiteten Thon mit Schwefelsäure zu mischen, den von unten mittelst Röhren erhitzt werden, und zwar so lange, bis unter öfterem Umrühren die Schwefelsäure sich mit der Thonerde verbunden hat. Zweckmäßig benutzt man in neuerer Zeit zu dieser Operation eine flache cylinderförmige Pfanne und läßt die nöthige Menge Säure in mehreren kleinen Portionen aus einer oben angebrachten Cisterne fließen, während ein Rührer, welcher als Maschine arbeitet, die Mischung des Thons mit der Säure bewirkt. Auf diese Weise wird eine schnellere

Verbindung bewirkt, als bei der vorhin erwähnten Methode. Hat die Säure ihre Wirkung gethan, so wird der Inhalt der Behälter in die ausgemauerte Vertiefung a (Fig. 146) gebracht, wo er mit kleinen Quantitäten Wasser nach und nach versetzt wird, um die schwefelsaure Thonerde auszu ziehen. Die sämmtliche Lauge wird in die Röhre b abgehebert, welche sie in Abdampfpfannen leitet, in denen sie bis zu der für die Fällung des Alkalisalzes geeigneten Stärke verdampft wird. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Lauge in die steinene Cisterne c gepumpt, welche der von a ähnlich ist und das Fällungsgefäß genannt wird, da in derselben der geeignete Zusatz von schwefelsaurem Kalium erfolgt. Beim Rühren der Lösung fällt das Alaunpulver nieder, von welchem nach dem Absetzen die Mutterlauge durch die Röhren d mittelst eines Hebers abgeleitet wird, die dann, falls sie nicht sehr unrein ist, für eine weitere Fällung benutzt werden kann. Der gefällte Alaun wird in der Cisterne e mit kleinen Quantitäten Wasser gewaschen, indem die ganze Flüssigkeit auf dieselbe Weise, wie die Mutterlauge, in mehreren Malen abgezogen wird.

Sobald das Pulver durch wiederholtes Waschen gereinigt worden ist, wird es in das trichterförmige Gefäß e ausgeschüttet, wo es durch Hineinleiten von Dampf, der durch die Röhre f kommt, aufgelöst und in gelöster Form durch die Röhre g in das Klargefäß h geleitet wird, worauf in Abdampfpfannen die Flüssigkeit zweckmäßig mittelst indirecten Dampfes abgedampft wird.

Für das relative Gewichtsverhältniß des zur Bereitung des Alauns aus Thon nöthigen Materials giebt Claude eine Vorschrift, nach welcher man 37 kg gepulverten Thon, welcher 34 Proc. Thonerde enthält, mit 40 kg Holzaschenlauge von 1,7 spec. Gew. vermischen und aus dem hierdurch erhaltenen Teige cylindrische Stücke von 200 bis 300 g Gewicht formen soll, die dann in einem Ofen eine Viertelstunde lang einer lebhaften Rothglühhitze ausgesetzt werden müssen. Diese gebrannten Stücke werden, nachdem sie in ein feines Pulver umgewandelt worden sind, in ein zur Hälfte in die Erde gegrabenes Faß geschüttet und in demselben mit 75 kg Wasser oder Mutterlauge vermischt. Der Mischung wird alsdann 48 kg Schwefelsäure von 66° B. zugesetzt. Sobald die Masse erkaltet ist, wird sie mit dem doppelten Gewicht siedenden Wassers versetzt und tüchtig umgerührt.

Sehr einfach wird die Alaunbereitung, wenn man 110 Th. pulverisirten Thon mit 60 Th. Potasche, in wenig Wasser gelöst, mengt, daraus 25 bis 50 mm dicke Stücke formt, diese trocknet, in einem Ziegelofen schwach gliht, zu Pulver mahlt und mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt erhitzt. Die erhaltene Alaunlösung wird zur Krystallisation gebracht. Man erhält von 50 kg Töpferthon, 30 kg Potasche und 62 kg concentrirter Schwefelsäure etwa 175 kg Alaunmehl.

Metcalf mischt, anstatt den Thon vorher zu glühen, denselben im Verhältniß von 204 kg Thon und 136 l Wasser zu einem Brei, setzt dann 212 kg Schwefelsäure von 1,750 spec. Gew. zu und trocknet das Gemenge in einem besonderen Apparat bei einer Temperatur, die über dem Siedepunkt des Wassers liegt. Die trockene Masse wird ausgelaugt, aus der Lauge das Eisen durch Blutlaugensalz gefällt und zu der vom Berlinerblau getrennten Flüssigkeit wie gewöhnlich das Kalisalz zugefegt.

Spence erhitzt Thonerdephosphat aus Westindien (Kodondo-Phosphat), mit Kohle in Kalköfen bis zur Rothgluth, dann mit Schwefelsäure von 1,6 spec. Gew. in Bleipfannen unter Zuleitung von Wasserdampf und stellt aus der Lösung Kali- oder Ammoniakalaun dar.

Spence behandelt unter dem Steinkohlengebirge von Süd-Lancashire vorkommende Schiefer, nachdem dieselben auf die S. 787 angegebene Weise 8 bis 10 Tage gebrannt worden, mit verdünnter Schwefelsäure von 1,2 bis 1,25 spec. Gew., welche man bei einer Temperatur von 42° C. 20 bis 24 Stunden zu wiederholten Malen mit dem Erze in Berührung bringt. Bei den letzten Laugungen setzt man Mutterlauge mit zu und zu den Kohlaugen Kalium- oder Ammoniumsalze in gewöhnlicher Weise. 1 Th. Schiefer liefert 1,2 Th. Ammoniakalaun. Es werden wöchentlich 122 000 kg davon fabricirt. Die Hälfte von sämmtlichem in England fabricirtem Alaun wird nach diesem Verfahren dargestellt. Vor 1845 wurde in Süd-Lancashire nur wenig Alaun aus Pfeifenthon fabricirt und man bezog den erforderlichen Bedarf hauptsächlich von Whitby in Yorkshire. — Nach einer Modification dieses Verfahrens werden die gebrannten und gemahlene Schiefer in überdeckten Bleipfannen mit Kammerflure gefocht, und in die Lösung wird Ammoniakgas geleitet. Man läßt die eisenarme Lauge in 3,8 m hohen, oben 1,9 und unten 1,6 m weiten Bottichen krystallisiren und erhält dann hohle Alaunegel.

Howison röstet nach dem Engl. Pat. 752/1877 Thonschiefer für sich oder gemischt mit kohlehaltigen Stoffen. Durch eine in den Ofen hineinragende Röhre wird Wasserdampf in das Innere der Masse geleitet. Die Masse wird dann mit Schwefelsäure behandelt und ausgelaugt.

B. Zerlegung thonerdehaltiger Substanzen durch schweflige Säure.

Zu Linz am Rhein setzte man früher mit Kieselschiefer einbrechende arme Kupfererze in 2 bis 2,5 m hohen gemauerten Kästen auf einem aus Basaltsäulen gebildeten Roste der Einwirkung schwefligsaurer Dämpfe (durch Röstung von Zinkblende erzeugt) aus. Dabei entstehen schwefelsaure Salze.

Unter öfterem Umstechen wurde das Hauswerk drei Wochen lang ausgelaugt und die ersten Laugen auf gemischtem Vitriol, die letzten wieder zur Laugerei benutzt. Nach Ausscheidung des Kupfers aus der Kohllauge durch Eisen-erfolgte Eisenvitriol, und die Mutterlaugen davon wurden unter Zusatz von Chlorkalium bei ihrem Gehalt an schwefelsaurer Thonerde auf Alaun benutzt.

In einer eigenthümlichen Weise wird zu Ampsin bei Lüttich in den Werken der Gebr. de Laminne Alaun durch Einleiten von schwefliger Säure in alte Maunschieferhalben gewonnen.

Hofmann's Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie beschreibt die Fabrikation folgendermaßen.

Die Alaunfabrikation in der Umgegend von Lüttich ist schon einige Jahrhunderte alt. Sie läßt sich bis zu ihren Anfängen 1580 zurückverfolgen. Einige Zeit darauf fand man, daß der Maunschiefer oder Ampellit, der ursprünglich bei Amay aufgefunden worden war, sich in der Länge von 3 Meilen etwa parallel der Maas von Flemalle über Flöne und Ampsin bis nach Anttheit erstreckte.

An diesen Fundorten ist das thonerdeführende Gestein die älteste Schicht der Steinkohlenformation. Sie kommt in einer Mächtigkeit von 6 bis 14 m vor und ist nach Süd unter einem Winkel von 70° geneigt. Ihre Tiefe ist unbekannt; indeß ist sie auf dem Bau des Herrn Laminne in einer Tiefe von 200 m unter der Oberfläche wieder angetroffen und hat dort nichts von ihrer Reichhaltigkeit eingebüßt. Die mittlere Zusammensetzung des thonerdehaltigen Ampellits ist die folgende:

Kieselsäure	60,0
Thonerde	17,0
Kali	2,5
Kohlenstoff	4,5
Schwefelties	7,0
Kalk, Magnesia etwa . .	5,0
Eisencarbonat	4,0

Auf die Ausbeute dieses Gesteines gründeten sich bald viele Fabriken. Im Jahre 1675 existirten mehrere Alaunwerke zu Ampsin und zu Amay. Um 1808 waren 18 Alaunwerke verschiedener Gesellschaften in voller Thätigkeit; eine jede von ihnen verarbeitete jährlich etwa 12 000 cbm des Schiefers; also die 18 Hütten zusammen 216 000 cbm.

Diese enorme Menge Erde wurde an freier Luft geröstet, methodisch ausgelaugt und sodann auf den Erdboden geworfen, wodurch die Reihe weiter Halben und rother Hügel entstand, die man auf den Bergen, welche die Maas umgeben, zerstreut sieht. Die Lauge dieser Menge Schiefer lieferte ein jährliches Gesamtertragniß von ungefähr 1 200 000 kg. Die Ausbeute betrug also nicht mehr als 1/2 Proc. des angewendeten Schiefers.

Um diese Zeit (1808) fand man, daß die in den Alaunwerken fortgeworfene Mutterlauge noch Thonerdesulfat enthielt, welches man durch Hinzufügung von Kaliumsulfat leicht in Alaun umwandeln konnte. Durch diese Entdeckung wurde der Ertrag verdreifacht; andererseits hatte sie die Fabrikation von Alaun aus Thon, Kaolin und dergleichen mit Hülfe von Schwefelsäure und Hinzufügung von Krystallisationsmitteln im Gefolge. Hierdurch erwuchs den Fabriken an der Maas eine solche Concurrenz, daß sie zum größten Theil den Betrieb einstellen mußten. Nur Louis de Laminne wußte durch Einführung eines neuen Processes seine Fabriken nicht nur aufrecht zu erhalten, sondern ihnen eine solche Entwicklung zu geben, daß sie heute mehr

als die doppelte Menge Alaun auf den Markt bringen, als früher die 18 Fabriken zusammen. Der Proceß, den man heute zu Ampfin befolgt, gründet sich darauf, daß die schweflige Säure in Berührung mit Luft und feuchter Thonerde sich in Schwefelsäure umwandelt, die sich ihrerseits mit der Thonerde zu Aluminiumsulfat verbindet. Nun besitzen die rothen Massen, welche von den alten Alaunwerken als Abfall zur Seite geschafft sind, in hohem Grade die Eigenschaft, die schweflige Säure in der erwähnten Weise zu fixiren. Sie enthalten ungefähre

Kieselsäure	63 Proc.
Thonerde	18 „
Eisenoxyd	13 „
Magnesia, Kali u.	6 „

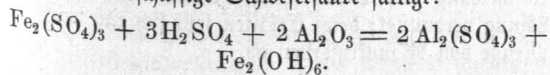
Andererseits ging bei der Röstung der Zinkblende, die Laminne in seiner Zinkhütte la Croix rouge verarbeitet, eine erhebliche Menge schwefliger Säure in die Luft, die so nicht allein verloren war, sondern auch auf die Vegetation den verderblichsten Einfluß ausübte.

Die Röstöfen befinden sich am Fuß der rothen Hügel. Die Röstgase werden durch Zugschornsteine an den Abhang des Berges geführt, wo sie auf den „Sulfatisirungsflächen“ (plateaux sulfatisants) münden. Diese Flächen enthalten ein Netz von zahlreichen horizontalen offenen Canälen, die man mit einer mehrere Meter dicken Schicht rother Erde bedeckt. Die Canäle sind ungefähr 1,2 m hoch und 1 m breit und haben eine Gesammtlänge von mehr als 4000 m. Die schweflige Säure wird so in Berührung mit der Thonerde der Schiefer gebracht, wobei sie vollständig absorbiert wird, während die anderen unschädlichen Gase durch die poröse Erdschicht entweichen.

Man construirt oft mehrere Sulfatisirungsebenen über einander und man erhält so nach einigen Jahren wahre Berge „sulfatisirten“ Schiefers. Wenn der Alaunschiefer hinreichend aufgeschlossen ist, hackt man die Massen los und laugt sie aus. Die Laugen werden zum Theil vermittelt Ammoniumsulfats oder der ammoniakalischen Gaswässer auf Alaun verarbeitet oder auf schwefelsaure Thonerde, indem man sie bis auf 50° B. concentrirt und dann in Formen gießt, in welchen das Aluminiumsulfat beim Erkalten fest wird.

Dies Thonerdesulfat ist sehr unrein; es enthält einen großen Ueberschuß von Schwefelsäure und alle die fremden Salze, welche die Lösung enthielt, namentlich Eisensulfat (3 bis 6 Proc.). Es kann daher in diesem Zustande nur eine beschränkte Verwendung finden, z. B. zum Leimen der gewöhnlichen Papiersorten. A. de Laminne ist es gelungen, dies Sulfat zu reinigen und zu allen industriellen Verwendungen geeignet zu machen.

Sein Proceß gründet sich darauf, daß die Thonerde in der Wärme das Eisenoxyd zu fällen vermag und dabei die überschüssige Schwefelsäure sättigt:



Im Großen wird der Proceß in folgender Weise ausgeführt. Die alten Alaunschiefer werden auf dem Boden eines Flammofens angewärmt und sodann mit einer Lösung von rohem Thonerdesulfat benetzt, bis

ein dicker Brei daraus geworden ist. Man läßt die Reaction eine längere oder kürzere Zeit andauern, dann laugt man aus. Das Eisenoxyd bleibt bei den unlöslichen Stoffen; die Flüssigkeit giebt nach dem Abklären und Concentriren Thonerdesulfat, welches für die meisten industriellen Verwendungen hinreichend rein ist.

In den Werken zu Ampfin und Flöne werden 134 Arbeiter beschäftigt; die tägliche Production beträgt circa 1000 kg schwefelsaure Thonerde und 5000 kg Alaun¹⁾.

Nach einem von Schnabel herrührenden auf den Oberharzer Bleiwerken ausgeführten Verfahren wird die beim Rosten der Bleierze entweichende schweflige Säure, die wegen der großen Verdünnung der Röstgase nur sehr schwierig in Schwefelsäure überzuführen ist, über etwas verwitterten angefeuchteten Thonschiefer geleitet, welcher dieselbe vollständig in schwefelsaure Thonerde überführt. Diese wird durch Auslaugen gewonnen. Durch dieses Verfahren bezweckt man besonders die Unschädlichmachung der für die Vegetation so gefährlichen Röstgase²⁾.

C. Aufschließen thonerdehaltiger Substanzen (Feldspath, Kryolith, Bauxit) und Behandlung mit Säure.

1. Alaunbereitung aus Feldspath (Orthoklas).

a) Zur Darstellung von Alaun ohne besonderen Zusatz von Kalium- oder Ammoniumsalzen wird nach Sprengel der Feldspath ($\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7 + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$) durch Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kalium zerlegt und dann bei Zusatz von kohlensaurem Kalium zu einer glasartigen Masse geschmolzen.

Behandelt man die Masse mit kochendem Wasser, so wird von diesem lösliches kieselbares Kalium aufgelöst, während ein unlösliches Doppelsalz aus kieselhafter Thonerde und kieselbarem Kalium von der Zusammensetzung des Gläoliths zurückbleibt, welches mit siedender Schwefelsäure behandelt, Alaun und abgeschiedene Kieselsäure liefert. — Der Alaun wird alsdann mittelst Wasser aufgelöst und die Lösung bis zur Krystallisation verdampft.

b) Nach Turner wird der Feldspath in einer gewöhnlichen Steinmühle zermalm, bis das Pulver einem feinkörnigen Sande ähnlich ist, eine Operation, die durch Erhitzen des Feldspathes bis zur Rothglühhöhe und Eintauchen in kaltes Wasser unterstützt wird. Hierauf wird das feine Pulver mit dem gleichen Gewichte sauren schwefelsauren Kaliums gemischt und in dem oberen Theile des geeigneten Herdes eines Reverberirofens, ähnlich dem in Fig. 147 (a. f. S.) dargestellten, rothglühend gemacht. Sobald man die hierdurch erzeugte glasartige Masse von dem oberen Theile des Herdes herabfließen sieht, setzt man nach und nach an dem unteren Theile soviel kohlensaures Kalium zu, als zuvor schwefelsaures benutzt worden war, und fährt so lange mit dem Zusatz fort, bis der Saß des Ofens ganz gefüllt ist, indem Mineral und schwefelsaures Kalium wieder auf das

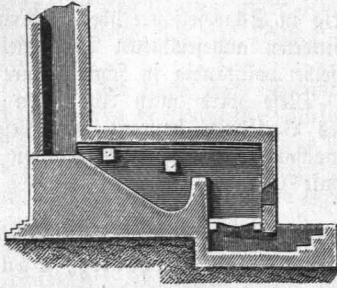
1) Vergl. auch Hajencleber Polyt. Journ. 90, 285.

2) Chem. Znd. 1878, 53.

obere Ende hinaufgebracht werden, um von Neuem Glas für die nächste Operation zu bereiten.

Die Verbindung sollte in einem Ofen mit flachem Boden bewerkstelligt werden, da sie aus einem solchen mit größerer Leichtigkeit abgeschieden werden kann, aber in diesem Falle sollte auch nicht früher kohlen-saures Kalium benutzt werden, bis man bemerkt hat, daß die ganze Menge des schwefelsauren Salzes zersetzt worden ist, wonach es dann mit der Masse geschmolzen wird. Beim Kochen der auf diese Weise erzeugten glasartigen Masse mit Wasser wird dieselbe Menge Kali, welche zum Feldspath gesetzt worden war, und zwei Drittheile

Fig. 147.



der in dem Mineral enthaltenen Kieselsäure aufgelöst, während das übrige Drittel Kieselsäure und die Thonerde, sowie eine gleiche Menge Kali, wie der Feldspath ursprünglich enthält, in Form einer leichten porösen Masse zurückbleiben, die an Zusammensetzung dem Eläolith ähnlich ist und sorgfältig aus der Lösung abgeschieden, sowie mit Wasser wohl ausgelaugt wird, um das kiesel-saure Kalium aus-zuziehen. Sodann wird der poröse Niederschlag in eine große bleierne Cisterne gebracht, in welcher derselbe mit siedender verdünnter Schwefelsäure von 1,20 spec. Gew. behandelt wird, welche hinreichend Wasser zur Lösung und Krystallisation des durch die Zersetzung der eläolithähnlichen Masse erzeugten Alauns enthält.

Als allgemeine Regel für die Quantitäten des Zulases von verdünnter Säure gilt, das dieselbe 80 kg wasserfreie Säure auf je 142,5 kg Feldspath enthalte, und im Falle andere Mineralien behandelt werden sollen, wird ebenfalls eine verhältnißmäßige Menge Säure genommen, so daß die gebildete Alaunlösung keine freie Schwefelsäure enthält. Um einen zu großen Säuregehalt der Lösung zu verhüten, ist es besser, bei der ersten Operation nicht mehr als ein Viertel der Schwefelsäuremenge zu dem gebildeten Eläolith zu setzen; es wird zwar ein Theil, nachdem die Alaunlösung abgezogen worden ist, unzersezt bleiben, aber dieser wird dann auch die Einwirkung der ganzen übrigen Quantität Schwefelsäure erleiden und vollständig zersezt werden, und die Lauge für eine neue Menge aufbewahrt. Bei der zweiten Operation wird alle freie Säure, welche zurückgeblieben ist, neutralisirt und so eine von einem Ueberschuß an Säure freie Alaunlösung erhalten. Die siedende Flüssigkeit wird dann, nachdem sich das Unlösliche abgesetzt hat, in die Kühlgefäße abgezogen (so wie sie im Allgemeinen zur Krystallisation des Alauns

benutzt werden), wo sich hier $\frac{4}{5}$ Theile des in der Lauge enthaltenen Alauns in Krystallen abscheiden. Der noch zurückgebliebene Alaun wird durch Abdampfen zur Trockne erhalten, und auf diese Weise die in der Lösung vorhandene Kieselsäure unlöslich gemacht, so daß man endlich die trockene Masse entweder mit Wasser oder einer anderen Quantität Mutterlauge behandelt und die Lösung wie zuvor bis zum Krystallisiren verdampft.

Sind Natronsalze für den obigen Proceß angewendet, so wird natürlich Natronalaun erhalten; aber für diesen Zweck wird Albit wegen seines Ueberschusses an Natron vorgezogen. Das in den ersten Laugen als Silicat enthaltene Kali oder Natron wird nach einer der folgenden Methoden zu gute gemacht: Die starken Lösungen, bringt man in irgend ein Gefäß, durch welches ein Strom von Kohlen-säure geleitet wird; die Kohlen-säure wird absorbiert und die Lösung nimmt wegen der Abscheidung des Kieselsäure-Hydrates das Ansehen einer gallertartigen Masse an, während die Flüssigkeit kohlen-saures Natrium oder Kalium enthält. Beim Trocknen dieser Masse in einem Ofen, dessen Temperatur jedoch nie Rothgluth erreichen darf, verliert die Kieselsäure ihr Wasser und wird unlöslich; aus dem Rückstande kann man das kohlen-saure Kalium oder Natrium mit Wasser ausziehen und dasselbe durch Verdampfen gewinnen.

Die zweite Methode, welche die einfachere ist, besteht darin, daß man das kiesel-saure Alkali durch eine Schicht von Aetzkalk filtrirt, wobei der Kalk sich mit der Kieselsäure verbindet und Alkalihydrat frei macht, welches durch Sättigung mit Kohlen-säure in kohlen-saures Salz verwandelt werden kann.

Mit Ausnahme der hohen Temperatur, welche der Feldspath zu seiner Zersetzung erfordert, ist Turner's Verfahren sehr ergiebig, ein Hinderniß, welches bei dem von Tilghman angewendeten und patentirten Verfahren, den Feldspath mit schwefelsaurem Kalium und Chlorkalium zu behandeln, wegfällt.

c) Ferner kann der Alaun auch auf ähnliche Weise durch Behandlung einer Mischung von 2 Th. Feldspath und 3 Th. Flußspath mit Schwefelsäure bei einer mäßigen Rothglüh-hitze erhalten werden, bis Dämpfe von Fluorwasserstoff-säure sich zu entwickeln aufhören. Die Zersetzung des Flußspathes mittelst Schwefelsäure veranlaßt das Freiwerden von Fluorwasserstoff-säure und diese zersezt die kiesel-sauren Salze unter Bildung von Kiesel-fluorwasserstoff-säure.

Im ersten Stadium des Processes wird schwefelsaurer Kalk gebildet, aber später zersezt und die Schwefelsäure auf das Alkali und die Thonerde übertragen, so wie diese Körper ihrer Kieselsäure beraubt werden. Die Masse wird nun mit Wasser ausgelaugt und nach der Abscheidung von etwas schwefelsaurem Kalk wird die Lösung verdunstet; beim Erkalten setzt sich eine reichliche Menge von Alaunkrystallen ab.

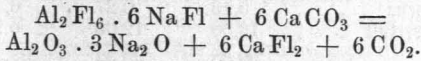
2. Alaunbereitung aus Kryolith.

Der Kryolith, $3\text{Na}_2\text{F}_2 + \text{Al}_2\text{F}_6$, wird in einigen Fabriken auf Thonerde, beziehungsweise Alaun und Soda verarbeitet, wenn schon jetzt meistens der Kryolith

als Kohstoff für Thonerdeverbindungen durch den Bauxit verdrängt worden ist¹⁾.

Die Abscheidung der Thonerde aus dem Kryolith und deren Ausbarmachung kann in nachstehender Weise geschehen:

a) Zerlegung des Kryoliths durch kohlen-sauren Kalk auf trockenem Wege nach Sul. Thomsen's Methode. Man erhitzt ein Gemenge von 1 Mol. Kryolith mit 6 Mol. kohlen-saurem Kalk. Schon weit unter der Glühhize tritt bei fein gepulverten Materialien und inniger Mischung derselben eine Zer- setzung ein, sie wird jedoch erst in Rothglühhize voll- ständig. Bei wenig höherer Temperatur beginnt die Masse zu schmelzen, was für den nachfolgenden Aus- laugeproceß höchst unerwünscht ist. In Folge der Zer- setzung bildet sich in Wasser unlösliches Fluorcalcium, dagegen lösliches Thonerdenatron:



Da gewöhnliche Flammöfen keine gleichmäßige Tempe- ratur liefern, so hat Thomsen in der Kopenhagener Fabrik einen Flammofen mit je einer Feuerung an den kurzen Seiten construiert. Von der einen Feuerung geht die Flamme über den Herd weg, von der anderen unter dem Herde durch. Bei 4 m Länge und 2,5 m Breite wird der Herd täglich 12 mal jedesmal mit 500 kg Mischung besetzt, welche $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{8}$ ihres Gewichtes Steinkohlen erfordert. Für einen täglichen Verbrauch von 2500 kg Kryolith sind zum Glühen, zum Abdampfen der Laugen und zum Trocknen von 3750 kg porösem Kalkstein 800 kg Steinkohlen erforderlich. Die vom Herde ab- gehende Wärme dient zum Eindampfen der Sodalaugen und zum Trocknen des Kalksteins auf Eisenplatten. Es werden an 96 Proc. Kryolith in diesem Ofen zerlegt, indem 100 Th. Kryolith 197 Th. statt theoretisch 204 Th. Soda geben.

In Harburg findet bei Anwendung eines gewöhn- lichen Flammofens an der Feuerbrücke gewöhnlich Ein- terung statt, während an der Fuchsseite die Zerlegung nicht vollständig ist. Die beim Erkalten hart werdenden Klumpen lassen sich dann fast gar nicht auslaugen. Man zieht deshalb die glühenden Klumpen etwas früher als die übrige Mischung aus, zerdrückt dieselben, reibt sie mit eisernen Krüden durch ein Drahtsieb, zermahlt die Siebgröbe unter Kollermühlen, glüht nochmals, siebt wieder und erhält dann dieselben Resultate, wie in Ko- penhagen. Das Mengen der Bestandtheile geschieht entweder bloß unter Kollermühlen (Kopenhagen) oder besser, wie in Harburg, wenn man das unter solchen Mühlen zerkleinerte in einem großen eisernen Kollirfaß mit 25 Stück eisernen Kanonentugeln rotiren läßt. Man erhält dabei eine um 4 Proc. höhere Ausbeute.

Man laugt alsdann das Natronaluminat mit Wasser aus und leitet in die Lösung die bei der vorhergehenden Schmelze entwichene Kohlen-säure, welche unter Bildung von kohlen-saurem Natrium Thonerdehydrat ausscheidet. Die geklärte Natronlauge gießt man ab und versiedet sie

auf Soda, während die ausgewaschene Thonerde in ver- dünnter Schwefelsäure gelöst wird.

Diese Lösung wird entweder zur Bildung von Alaun mit einem Kalisalz versetzt oder für sich abgedampft und das entstehende feste Salz unter dem Namen Sulfat in der Färberei verwendet. 1 Mol. Kryolith liefert 1 Mol. Thonerde, also ein Drittel des Kryoliths, oder 100 Th. Kryolith 33 Th. Thonerde, welche 90 Th. englische Schwefelsäure zur Neutralisation erfordern. 100 Th. Kryolith können danach an 305 Th. Alaun liefern.

b) Zerlegung des Kryoliths durch Aetzalk auf nassem Wege nach Sauerwein. Man kocht 1 Mol. höchst fein gemahlene Kryolith mit 6 Mol. gebranntem und gelöschem, möglichst eisenfreiem Kalk in einem Bleigesäß, dadurch entsteht mit großer Leichtigkeit eine Lösung von Natriumaluminat und unlösliches Fluor- calcium. Tisnier wendet 1 Th. Kryolith, $\frac{1}{2}$ Th. gebranntem Kalk und 4 bis 6 Th. Wasser an, wobei aber nur etwa ein Drittel des im Kryolith enthaltenen Aluminiums in lösliches Thonerdenatron umgewandelt werden soll. Nach Hahn erfolgt aber vollständige Zerlegung, wenn man 100 Th. feingeschlammten Kryolith mit 88 Th. gebranntem, zu Kalkmilch ge- löschem Kalk mittelst Wasserdampfes in einem Holz- bottich zum Kochen erhitzt.

Nachdem sich der Flußspath abgesetzt hat, decantirt man die klare Lauge, wäscht den Rückstand einige Male aus, giebt die ersten Washwasser zur Hauptlauge und benutzt die letzten Laugen statt Wassers bei einer nächsten Operation. Zur Abscheidung der Thonerde behandelt man die Lösung in der Hitze mit höchst fein gepulvertem überschüssigem Kryolith unter stetem Umrühren, wobei Thonerde und Fluornatrium erfolgen. Da die ausge- schiedene fein vertheilte Thonerde den Kryolith zu um- hüllen strebt, so wendet man letzteren höchst fein zer- theil im Ueberschuß unter stetem Rühren an.

Die völlige Umwandlung der Stoffe hat statt- gefunden, wenn sich in der Lösung kein Aetznatron mehr findet, dessen Vorhandensein bei Zusatz von Salmiak- lösung zu einer filtrirten Probe an dem Thonerde- Niederschlag beim Erhitzen sich kund giebt. Ist dies nicht mehr der Fall, so läßt man die Lauge sich klären, zieht die klare Lösung des Fluornatriums ab, wäscht die rückständige Thonerde aus und verfäbrt damit, wie oben angegeben. Durch Kochen der Fluornatriumlösung mit gebranntem und gelöschem Kalk erzeugt man Aetz- natron, welches von dem Fluorcalcium-Niederschlag getrennt und durch theilweises oder vollständiges Ein- dampfen in Natronlauge oder festes Aetznatron ver- wandelt wird. Wendet man möglichst eisenfreien Kalk an, so fällt auch die Thonerde sehr rein aus; es kann aber auch der Kryolith eisenhaltig sein.

Nach Moigno geben 100 Th. Kryolith beim Kochen mit Kalkmilch oder beim Glühen mit Aetzalk 57 Th. Natronhydrat und 24,4 Th. aufgelöste Thon- erde.

c) Zerlegung des Kryoliths durch Schwe- felsäure. In der Fabrik von Weber (in Kopen- hagen), dem früheren Besitzer sämmtlicher Kryolith- brüche in Grönland, gewann man durch Zerlegen von

¹⁾ Ueber das Vorkommen des Kryoliths bei Zvitüt in Grönland siehe Hofmann's Bericht u. S. 660.

Kryolith mit Schwefelsäure und Behandeln mit kohlen-
saurem Kalk Soda und als Nebenproduct ganz eisen-
freie schwefelsaure Thonerde. Der Kryolith erfordert
nach Sauerwein¹⁾ zu seiner Zerlegung auf 1 Mol.
6 Mol. Schwefelsäure und giebt dabei neutrale schwefel-
saure Thonerde, schwefelsaures Natrium und Flußsäure.
100 Th. Kryolith bedürfen danach 100,8 Th. wasserfreie
oder 135 Th. gewöhnliche Schwefelsäure des Handels.

Dampft man die Lösung ein und läßt krystallisiren,
so scheidet sich das schwefelsaure Natrium aus und die
übrig bleibende, an schwefelsaurer Thonerde reiche Mut-
terlange liefert das Material zur Alaunbereitung.

Dieses Verfahren erfordert besondere Feuerung und
besondere Apparate, liefert theurere Producte und die
Arbeiten sind umständlicher, als bei den vorigen, das
Glaubersalz muß erst noch in Soda verwandelt werden,
wobei die Hälfte der zur Zerlegung des Kryoliths an-
gewendeten Schwefelsäure verloren geht. Es ist em-
pfohlen worden, die entweichende Flußsäure zum
Aufschließen von Feldspath und ähnlichen Gesteinen be-
huf Gewinnung von Potasche zu benutzen, sowie zur
Darstellung von Fluorsilicium, indem man dem
Kryolith Kieselensäure zuzumischt. Diese giebt mit Wasser
unzähbare Kieselensäuregallerte (für Wasserglas, Cement,
Ultramarin, Aufschließen von Kryolith zc.) und Kiesel-
fluorwasserstoffsäure (geeignet zur Potaschengewinnung
aus kalkhaltigen Substanzen, statt Weinsäure zum Ge-
brauch in der Färberei und Druckerei, zum Weißfieden
der Stecknadeln zc.).

Nach Persoz²⁾ Vorschlag erhitzt man den Kryolith
mit dem Dreifachen concentrirter Schwefelsäure in
Platingefäßen bis zum Ueberdestilliren des größten
Theils der Säure und unter Auffangung der Flußsäure.
Aus dem Rückstande zieht man mit wenig kaltem Wasser
den größten Theil des darin enthaltenen sauren schwefel-
sauren Natriums aus, bringt die ungelöst bleibende
wasserfreie schwefelsaure Thonerde durch Kochen mit
Wasser in Lösung und wandelt dieselbe durch Zusatz von
schwefelsaurem Kalium in Alaun um.

a) Zerlegung des Kryoliths durch Na-
tronlauge. Nach Schuch²⁾ löst sich sehr fein zerrie-
bener Kryolith in einem großen Ueberschusse heißer ver-
dünnter Natronlauge, wird aber aus der Lösung durch
Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden. Ueber-
schüssige concentrirte Natronlauge wandelt das Mineral
in lösliches Thonerdenatron und Fluornatrium um,
welches letztere in der Natronlauge fast unlöslich ist.

e) Zerlegung des Kryoliths durch Wasser-
dampf in starker Hitze. Wird über in Weißglüh-
hitze geschmolzenen Kryolith Wasserdampf geleitet, so
bleibt unter Verflüchtigung von Fluorwasserstoff und
Fluornatrium unsmelzbare reine Thonerde in Form
einer weißen, beim Zerdrücken in glänzende hexagonale
Krystallblättchen sich zertheilenden Masse zurück.

3. Alaunbereitung aus Bauxit. Die Zu-
sammensetzung des Bauxits, zwischen der des Diapors
($Al_2O_3 \cdot H_2O$) und des Hämatits (Fe_2O_3) liegend, ist
sehr verschieden.

Dies Mineral wurde im südlichen Frankreich bei
dem Dorfe Baux zuerst aufgefunden. Beträchtliche
Lager derselben finden sich in den Departements Var
und Bouches-du-Rhône; dieselben erstrecken sich auf einer
Länge von 150 km zwischen Tarascon und Antibes.
Neuerdings ist noch ein ansehnliches Lager bei Bille-
vayrac im Departement Hérault entdeckt worden, welches
von der Gesellschaft Augé und Co. ausgebeutet wird.
Das bergmännisch gewonnene Mineral wird nach der
Zerkleinerung in drei Qualitäten je nach dem Eisen-
gehalt geschieden. Man erhält so weißen, rosa und
rothen Bauxit von folgender Zusammensetzung.

	1. Qual. weißer	2. Qual. rosa	3. Qual. rother
Kieselensäure	8,30	10,20	15,00
Thonerde	75,70	52,50	35,30
Eisenoxyd	1,90	24,60	37,90
Kalk	0,30	0,35	0,38
Magnesia	0,18	0,27	0,36
Glühverlust	13,50	12,00	0,11
	99,88	99,92	99,94

Das Mineral ist außerdem noch bei Belfast in
Irland, zu Feistritz in Oberkrain oder in der Wochein
(daher für Bauxit auch der Name Wocheinit), in
Calabrien, am Senegal u. a. gefunden. Der Wocheinit
von Feistritz hat nachstehende Zusammensetzung:

Thonerde	64,29	64,6	54,1	56,82
Eisenoxyd	2,40	2,0	10,4	1,60
Kieselensäure	6,29	7,5	12,0	11,28
Thon	—	—	—	—
Wasser	25,74	24,7	21,9	24,20
Kalk	0,35	—	—	—
Magnesia	0,38	—	—	—
Schwefelsäure	0,20	—	—	—
Phosphorsäure	0,46	—	—	—

a) Zerlegung durch Aetzatron oder kohlen-
saures Natrium. Beim Erhitzen des feingepulverten
Minerals mit Aetzatronlauge erfolgt Natronalu-
minat, aus welchem, wie beim Kryolith angeführt
werden, Alaun und Soda dargestellt werden. Unter Druck
im Papin'schen Topfe lassen sich auf diese Weise 30
bis 35 Proc. Thonerde lösen. Bei Anwendung von
kohlen-saurem Natrium muß der damit gemengte
Bauxit in einem Flammofen bei lebhafter Rothgluth
erhitzt werden, um beim Auslaugen der Masse Natrium-
aluminat zu geben. Das Auslaugen geschieht zweck-
mäßig auf einem Filter, unter welchem man durch Con-
densation von Wasserdampf einen luftverdünnten Raum
herstellt. Beim Eindampfen der Lauge erfolgte z. B.
als Handelswaare ein 48 Thonerde, 43 Natron und 9
schwefelsaures Natron und Chlornatrium enthaltendes
Product. Reines Natriumaluminat enthält 53 Thonerde
und 47 Natron. Der Eisenoxydgehalt des Minerals
trägt beim Glühen zur Bildung von Aetzatron aus
dem kohlen-sauren Natrium bei. Richters extrahirte
nach diesem Verfahren 53 Proc. Thonerde aus dem
Bauxit.

b) Zerlegung durch schwefelsaures Natrium
und Kohle. Beim Glühen von schwefelsaurem Natrium
für sich mit Bauxit findet keine Reaction statt, wohl
aber bildet sich bei Zuleitung von Wasserdampf oder mit
größter Leichtigkeit bei Zusatz von Kohle Natriumaluminat,
welches aber bei dem nie ganz fehlenden Eisengehalt

¹⁾ Polyt. Journ. 165, 443.

²⁾ Ann. Chem. 76, 108.

des Minerals die von der Sodafabrikation her bekannte störende Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefel-eisen enthält. Es müßte deshalb der Bauxit zuvor von seinem Eisengehalt befreit werden, was ökonomisch nur dann möglich ist, wenn die Thonerde als Neben- oder Zwischenproduct erfolgt. Aus 100 Th. Bauxit wurden nach obigem Verfahren 38 Th. Thonerde und die entsprechende Menge kohlen-saures Natrium gewonnen.

In der Fabrik der Gesellschaft Augé und Co. zu Sorgues bei Avignon wird der Bauxit folgendermaßen auf schwefelsaure Thonerde verarbeitet.

Man mischt 40 Th. Bauxitpulver mit 50 Th. Schwefelsäure von 50° B. und 10 Th. Wasser. Das Gemisch wird mäßig erhitzt in einem mit Thon ausgekleideten Flammofen oder in Kesseln aus verbleitem Eisenblech. Wenn die Schwefelsäure nichts mehr auflöst, gießt man den entstandenen Brei von schwefelsaurer Thonerde in Behälter und theilt die nach dem Erkalten sehr hart gewordenen Blöcke in parallelpipetische Stücke, die als solche in den Handel kommen oder weiter zur Fabrikation anderer Thonerdepräparate dienen.

Das Rohproduct enthält 80 Proc. schwefelsaure Thonerde und 20 Proc. gelatinöse Kieselsäure und Eisensalze. Für die Fabrikation ordinärer Papiersorten kann es ohne Weiteres Verwendung finden.

Um Maun daraus darzustellen, wird dasselbe mit Wasser behandelt, wobei die Kieselsäure unlöslich zurückbleibt. Die Entfernung des Eisens aus der Lösung bietet manche Schwierigkeiten dar.

Nach einem franz. Patent der oben genannten Gesellschaft vom 1. December 1876 werden in die wässrige Lösung der rohen schwefelsauren Thonerde Zinkbleche getaucht. Das Metall sättigt zunächst die noch vorhandene geringe Menge freier Schwefelsäure und fällt sodann das Eisen als schwarzes Pulver. Dies bleibt bei der ungelösten Kieselsäure, so daß nur eine Auswaschung erforderlich ist. Die Lösung wird alsdann zur Trockne verdampft oder auf Kalialaun verarbeitet. Abgesehen davon, daß die Masse jetzt eine gewisse Menge schwefelsaures Zink enthält, ist auch immer noch etwas Eisen in Form von Eisenoxydul vorhanden.

Ein anderes Verfahren beseitigt das Eisen vollständig. Wenn man eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde, welche schwefelsaures Eisenoxydul enthält, vorsichtig mit einer Basis, wie Kali, Natron, Magnesia oder Thonerde, oder mit kohlen-saurem Kalium, Natrium oder Magnesium oder Natriumaluminat versetzt, so fällt allmählig die Thonerde in Form basisch schwefelsauren Salzes aus, während die übrigen Salze in Lösung bleiben. Der Niederschlag ist leicht auszuwaschen und kann durch Zusatz der entsprechenden Menge Schwefelsäure wieder in neutrale schwefelsaure Thonerde oder in solche von bestimmtem Thonerdegehalt verwandelt werden. Auch andere Thonerdesalze lassen sich daraus im Zustande großer Reinheit darstellen.

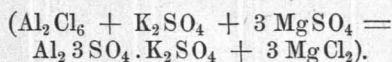
e) Zerlegung durch sonstige Mittel. Beim Erhitzen mit Natronsalpeter giebt Bauxit Thonerdenatron und rothe salpetrige Dämpfe, welche zur Schwefelsäure-Fabrikation benutzt werden können.

Kochsalz, die am leichtesten zu beschaffende Natrium-Verbindung, wirkt für sich allein selbst nicht bei Weiß-

gluth auf Bauxit ein, wohl aber unter Dazwischenkunft des Wasserdampfs. Wie es scheint, hat Tilghmann¹⁾ zuerst diese Reaction für die Zwecke der Sodafabrikation im Jahre 1847 in Anwendung gebracht. Nach der Auffindung des Bauxits wurde es von Neuem aufgenommen. Besonders haben Lechatellier und Jacquemart²⁾ in der Aluminiumfabrik zu Nanterre und später zu Salindres den Bauxit zur Fabrikation von Natriumaluminat benutzt, indem sie das Mineral mit Kochsalz mischten und über das Gemenge in einem geschlossenen Gefäße oder besser in einem Flammofen bei hoher Temperatur Wasserdampf leiteten. Hierbei muß offenbar viel Kochsalz verflüchtigt werden. Gossage ließ sich im Jahre 1863 ein Patent-ertheilen³⁾, nach welchem wie bei Tilghmann ein Gemisch von Kochsalz- und Wasserdämpfen auf erhitzte Thonerde einwirken.

R. Wagner⁴⁾ hat den Vorschlag gemacht, eine Lösung von Schwefelnatrium, durch Reduction von Natriumsulfat mittelst Kohlenwasserstoffs erhalten, mit Bauxit zu kochen. Der frei werdende Schwefelwasserstoff soll durch Eisenoxydhydrat absorbiert werden; das entstandene Natriumaluminat wird in bekannter Weise auf Soda und Thonerde weiter verarbeitet.

Durch Auflösen der Bauxitthonerde in Salzsäure und auf Zusatz von Kieserit und Schönit erfolgt Kalialaun:



Außer zur Fabrikation von Soda und Thonerdepräparaten ist der Bauxit empfohlen zur Darstellung von Aluminium (vgl. S. 707), zum Aufschließen des mit Kohle gemengten Schwerpaths behuf Erzeugung von löslichem Baryumaluminat, durch Salzsäure zu zersetzen; zum Entkalken des Wassers und Glycerins, zur Herstellung von Weizen u. a.

4. Alaunbereitung aus Hohofenschlacken. Ein in diese Gruppe gehörendes Rohmaterial für die Darstellung von Thonerdepräparaten sind die Hohofenschlacken, deren Verwendung in dieser Beziehung zuerst Croßley⁵⁾ versucht hat. Es lieferten ihm 100 Tonnen Schlacke über 33 Tonnen Kieselsäure und 147 Tonnen schwefelsaure Thonerde. Nach den Angaben F. Pirmann's ist die beste Verarbeitung der Schlacken zu diesem Zwecke die folgende⁶⁾: Die in Wasser granulirte Hohofenschlacke, welche 20 bis 25 Proc. Thonerde enthalten muß, wird in einem mit Rührwerk und Wasserverschluß versehenen Fasse in der erforderlichen Menge Salzsäure aufgelöst. Durch den Schwefelcalciumgehalt der Hohofenschlacke entsteht eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff und wird in Folge dessen das Eisen, welches bei garen Schlacken $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc. beträgt, in Form von Eisenoxydul in die Lösung übergehen. Das überschüssige Schwefelwasser-

1) Polyt. Journ. 106, 196.

2) Jahresber. d. Chem. Technol. 1865, 327.

3) Polyt. Journ. 168, 224.

4) Jahresber. d. Chem. Technol. 1865, 332.

5) Chem. News 20, 55.

6) Polyt. Journ. 194, 251.

stoffgas wird in höher stehende Bottiche in Wasser geleitet. Die Lösung muß einen geringen Ueberschuß von Säure haben, damit keine Schlacke unzersezt bleibt, welche sonst bei der späteren Auflösung der Thonerde zersezt werden und deren Salze verunreinigen würde. In die Lösung wird jetzt möglichst reiner kohlen-saurer Kalk in Stücken gelegt und das Faß zur Vermeidung einer Oxidation des Eisenoxyduls zugedeckt. Kohlen-saurer Kalk fällt alle Thonerde, aber kein Eisenoxydul, was von großer Wichtigkeit ist. Es wird auch das Abdampfen der großen Salz-mengen vermieden, wodurch an Zeit und Brennmaterial bedeutend gespart wird. Nach vollendeter Fällung der Thonerde tritt Ruhe in der Flüssigkeit ein; Kieselsäure und Thonerde setzen sich auf dem Boden des Fasses ab. Man decantirt die Flüssigkeit und dampft sie ab, im Falle man das Chlorcalcium gewinnen will. Die Thonerde und Kieselsäure wäscht man mit dem erhaltenen Schwefelwasserstoffwasser

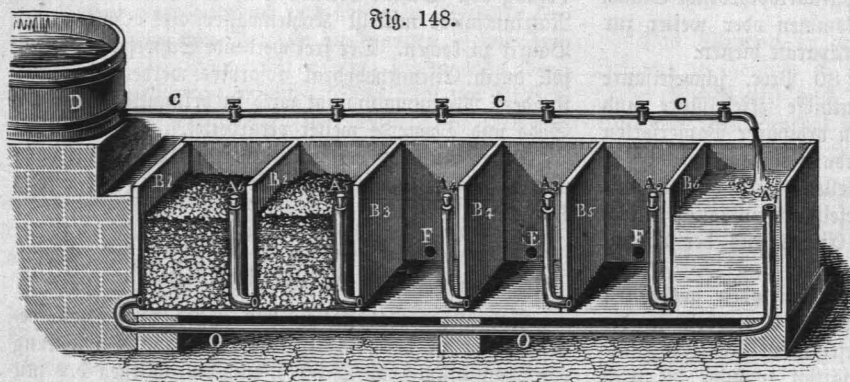


Fig. 148.

in dem verschlossenen Fasse aus und erhält so eine möglichst eisenfreie Thonerde, welche nach Entfernung der übrig gebliebenen Kalksteinstücke mit der Kieselsäure zusammen stark getrocknet und dann von dieser durch Auflösen in Schwefelsäure getrennt wird. Die zurückbleibende, sehr fein vertheilte Kieselsäure wird mit Vortheil zur Darstellung von Wasserglas benutzt. — Aus 100 kg einer Schlacke, welche etwa 25 Proc. Thonerde, 42 Proc. Kalk und 31 Proc. Kieselsäure enthält, würde man durch Auflösen in 333 kg Salzsäure von 34 Proc. HCl und Auflösen der Thonerde in 58,5 kg Schwefelsäure von 50° B. etwa 91 kg Chlorcalcium, 180 kg löslichen Alaun und 31 kg Kieselerde erhalten. Wenn die Schlacke erheblich weniger als 25 Proc. Thonerde enthält, so ist das Verfahren nicht mehr mit Vortheil auszuführen.

D. Röstn thonerdehaltiger Substanzen (Thon, Alaunschiefer) mit Schwefelkies.

1. Nach Gossage bildet man aus einem Teig von Thon, gepulvertem Schwefelkies, Chlorkalium und Wasser Kuchen, trocknet dieselben und calcinirt 6 Stunden bei Rothglühigte. Dabei trägt der röstende Schwefelkies zur Bildung von schwefelsaurer Thonerde bei (S. 787), während durch Einwirkung der Kieselsäure des Thons und von Wasserdämpfen auf das Chlorkalium Salzsäure frei wird, welche zerlegend auf den Thon einwirkt. Wird

die calcinirte Masse mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt und die Lauge nach gehöriger Einengung zur Krystallisation gebracht, so erhält man Alaun. Man kann dem Teig kupferhaltige Kiese begeben, um das Kupfer in schwefelsaure Lösung zu bringen, aus welcher dasselbe durch Eisen niedergeschlagen wird, und die Mutterlauge zur Alaunbereitung verwenden. Ein passendes Gemenge ist: 200 Th. calcinirte kupferhaltige Kiese, 22 Th. Chlorkalium, 80 Th. rohe Kiese mit 25 Proc. Schwefel und 80 Th. Thon mit 35 Proc. Thonerde.

2. Nach Richardson werden zu schwefelkiesarme Alaunschiefer mit Schwefelkies gemengt, gegläht und in einer Reihe von Behältern, wie sie Fig. 148 angiebt, ausgelaugt; sie stellt die Art und Weise dar, wie die Lösung der schwefelsauren Thonerde bewirkt wird.

$B_1 B_2 B_3 B_4 B_5 B_6$ sind eine Reihe von Behältern mit Röhren $A_1 A_2 A_3 A_4 A_5 A_6$ versehen, um die Lauge von einem zum anderen zu leiten, welche mit Zapfen oder Hähnen verstopft sind, wie sich aus der Abbildung ersehen läßt. Wasser läuft aus dem Behälter D durch die Röhre C in den Behälter B_6 , bis es durch die Röhre A_1 überfließt und durch die Röhre O bis in B_1 eintritt, durch welche es aufsteigt, bis der Behälter gefüllt ist, indem der Inhalt der löslichen Bestandtheile beim Aufsteigen erschöpft wird. Hat die Flüssigkeit einige Tage hindurch gestanden, so wird

ein neuer Zufluß von Wasser, wie zuvor, nach B_6 geleitet, wodurch die Flüssigkeit in B_1 gezwungen wird, durch A_6 zu gehen, indem man den Zapfen im Behälter B_2 entfernt, welcher frisch calcinirten Schiefer enthält. Die Flüssigkeit steigt dann durch den Schiefer hindurch in diesem Behälter wie bei B_1 in die Höhe, und wenn sie 2 bis 3 Tage mit demselben in Berührung bleibt, so läßt man noch einmal frisches Wasser nach B_6 fließen, welches den flüssigen Inhalt von B_2 nöthigt, in das dritte Gefäß zu gehen. Diese Behandlungsweise wird so lange wiederholt, bis die Flüssigkeit zur erforderlichen Stärke gebracht ist. Ist dann der eigentliche Grad der Sättigung erreicht, so wird die Lösung durch die Hähne F abgezapt. Ist der Schiefer in irgend einem Gefäße erschöpft gefunden, so wird er entfernt und eine frische Portion hineingelegt, mit welcher die Auslaugung wie zuvor vorgenommen wird.

Sowie nun die Operation wochenweise vorwärts geht, ist es auch natürlich nothwendig, den Zufluß von Wasser aus dem Behälter D zu beginnen, welcher wie eben beschrieben gesehen kann, oder dadurch, daß man es auf einmal in die Röhren AAA (an den betreffenden Hähnen in der Röhre C) laufen läßt. Durch diese Einrichtung (wodurch man die Flüssigkeit von einem Behälter zum anderen zu pumpen vermeidet) wird der Proceß im Allgemeinen bequemer gemacht und das Resultat wird eine vollständige Erschöpfung des Schiefers sein.

Dullo¹⁾ hat ein Verfahren zur Darstellung von Thonerde und deren Verbindungen aus Thon angegeben, dem die Thatsache zu Grunde liegt, daß beim Glühen von Thon mit Kalk im Ueberschuß sich Calciumsilicat und Calciumaluminat bilden. Einen Theil des Kalkes ersetzt Dullo durch Soda, damit sich Calciumsilicat und Natriumaluminat bilden, welche letztere Verbindung alsdann durch Wasser ausgezogen werden kann. Die Zerlegung verläuft in der That so, die praktische Ausführung bietet aber manche Schwierigkeiten dar. Wenn das Gemisch zu viel Hitze bekommt, so schmilzt es, wenn nicht genug, so ist die Zerlegung unvollständig. In diesem Falle tritt leicht eine Rückzerlegung ein, wenn die Masse nachher mit Wasser ausgekocht wird, wobei sich unlösliche Doppelverbindungen der Silicate von Kalk, Thonerde und Natron bilden. Man soll einen sehr schwer schmelzbaren Thon anwenden, damit die Zerlegung durch Anwendung möglichst hoher Temperatur vollständig werde. Nach Dullo ist mit Hilfe von Wasser eine höchst innige Mischung von 100 Gewth. trockenem, schwer schmelzbarem Thon mit 100 Gewth. gebranntem Kalk und 225 Gewth. calcinirter Soda herzustellen. Dieselbe wird zu Ziegeln geformt, diese werden getrocknet und im Schachtofen zwischen Holzkohlen geglüht, so daß sie mindestens eine Stunde lang in Rothgluth bleiben. Nach dem Glühen wird die Masse gemahlen und ausgekocht. Durch Kohlensäure wird aus der erhaltenen Lösung von Natriumaluminat Thonerdehydrat gefällt, während kohlensaures Natrium in Lösung bleibt. Die Auslaugerrückstände geben einen Cement von geringer Qualität. Der Verlust an Soda bei jeder gut geleiteten Operation beträgt 10 Proc., was sehr gegen diese Methode spricht.

Ammoniakalaun. $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2 3SO_4 + 24 H_2O$. Eigenschaften. — Der Ammoniakalaun hat bei 1,626 spec. Gew. ganz ähnliche Eigenschaften, wie der Kalialaun (S. 764), nur ist er etwas leichter in Wasser löslich, was seine Reinigung von Eisen durch Krystallisation beeinträchtigt, giebt stark geglüht nur Thonerde und entläßt beim Erwärmen mit Kali oder Kalk Ammoniak.

Nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser:

	Kry stall. Alaun	Wasserf. Alaun
Bei 0° C.	5,22	2,62
" 10 "	9,16	4,50
" 20 "	13,66	6,57
" 30 "	19,29	9,05
" 40 "	27,27	12,35
" 50 "	36,51	15,90
" 60 "	51,29	21,95
" 70 "	71,97	26,09
" 80 "	103,08	35,19
" 90 "	187,82	50,30
" 100 "	421,90	70,83

Nach Pohl werden bei 17,5° C. 8,74 Th. Ammoniakalaun von 1,650 Th. Wasser gelöst.

Was von unlöslichem und neutralem Kalialaun gesagt ist (S. 765), gilt auch vom Ammoniakalaun, nur

kann man statt kohlensauren Kaliums und Natriums auch Ammoniak anwenden. Zu Tschermig in Böhmen kommt natürlicher Ammoniakalaun von nachstehender Zusammensetzung vor:

	Gruner	Pfaff	Lampadius	Stromeyer
Schwefelsäure	33,68	36,00	38,58	36,06
Thonerde	10,75	12,14	12,34	11,60
Eisenoxyd	—	0,20	—	—
Ammoniak	3,62	6,48	4,12	3,72
Wasser	51,00	45,00	44,96	48,39
Magnesia	—	0,28	—	0,12

Darstellung. Obgleich man in der Färberei für die Herstellung der delicatsten Farben, z. B. Türkischroth, raffinirten Kalialaun wegen seiner Reinheit allen anderen Thonerdeverbindungen vorzieht, so kann doch der Ammoniakalaun, welcher unter sonst gleichen Umständen einen größeren Eisengehalt aufzunehmen scheint als Kalialaun, diesen in den meisten Fällen ersetzen. Vor mehreren Jahren hatte wegen leichteren Bezugs von Ammoniaksalzen die Production von Ammoniakalaun bedeutend zugenommen; seit Auffindung der Staßfurter Kalisalzlager ist aber ein ebenso starker Rückschritt in der Fabrikation von Ammoniakalaun eingetreten.

Da die Atomgewichte des Kali- und Ammoniakalauns nicht sehr weit von einander differiren, so ist die Anwendung des einen oder anderen hauptsächlich durch den Preis bedingt.

Als Rohmaterialien zur Darstellung von schwefelsaurer Thonerde dienen im Allgemeinen dieselben, wie beim Kalialaun (S. 769), namentlich aber behandelt man häufig Thon mit Schwefelsäure, wodurch der Proceß sehr einfach und wenig kostspielig wird (Manchester).

Die Prüfung des Ammoniaksalzes (Flußmittel) auf seine alauerzeugende Kraft geschieht in der Weise, daß man in einem graduirten Cylinder ein bestimmtes Volum Garlange mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammonium ausfällt, nach dem Abgießen der Mutterlauge das niedergeschlagene Krystallmehl mit einer concentrirten Alaunlösung auswäscht und aus dem Volum des erzielten Alaunmehls und dem Ammoniakgehalt des Ausfällungsmittels das erforderliche Quantum von letzterem berechnet.

In der Fabrik von Spence in Manchester stellt man wöchentlich über 100 000 kg Ammoniakalaun auf die Weise dar, daß man Grauwackenschiefer aus dem Steinkohlengebirge Lancashires, mit Kohlen gemengt, in Haufen brennt, um das Eisenoxyd schwerlöslich zu machen, dann denselben mahlt und in überdeckten Bleispannen mit Kammer-Schwefelsäure erhitzt, welche auf dem Werke selbst durch Rosten von spanischen Kupferkiesen fabricirt wird. Nach beendigter Lösung der Thonerde wird die Säure in gleichem Apparate mit Ammoniakgas zusammengebracht, welches aus Theerwasser in einem Dampffessel entwickelt wird. Die sehr eisenarmen Laugen läßt man zu Alaunkegeln (S. 805) krystallisiren.

Zu Amay bei Corfali in Belgien bleibt Alaunschiefer 3 bis 6 Monate an der Luft bis zum Zerfallen liegen, worauf man ihn bei einer untergelegten Stein-

¹⁾ Deutsche Industriezeitung 1866, 233; Hofmann's Bericht zc. II, S. 637.

Kohlenschicht 3 bis 4 Monate in Brand erhält und sodann in gemauerten, ausgehonten Eisternen von 2,5 bis 3,2 m Durchmesser und 1,57 m Tiefe auslaugt. Den Rückstand behandelt man mit schwefligsauren Dämpfen vom Kösten von Zinkblende (S. 813) und laugt ihn dann von Neuem aus. Die Kohllauge wird in drei Bleipfannen mit einer gemeinschaftlichen Feuerung eingedampft, wobei sich ein stark basisches Salz abscheidet, welches, nach dem Glühen in einem Flammofofen mit Mutterlauge behandelt, wieder Thonerdelösung giebt.

Die vom Schlamm abgelassene Lauge wird gar gesotten, in hölzernen Bütten mit schwefelsaurem Ammonium vermischt, so daß Alaunmehl ausfällt. Dieses wird nochmals aufgelöst, zur Krystallisation gebracht, und die erhaltenen Alaunkegel werden für den Handel in Streifen zerfägt.

Spence verdünnt das aus Rodondo-Phosphat erhaltene Sulfat (S. 811) mit Wasser auf 1,45 spec. Gew., bringt die Flüssigkeit in ein geschlossenes Bleigefäß, leitet in dasselbe aus Gaswässern abdestillirtes Ammoniak, zieht die Lösung in Bleipfannen ab und läßt krystallisiren. Die Phosphorsäure enthaltenden Mutterlauge lassen sich nach dem Eindampfen zu Düngzwecken benutzen.

Natronalaun, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.
Eigenschaften. — Der Natronalaun besitzt die äußere Form, den eigenthümlichen Geschmack und manche sonstige Eigenschaften des Kalialauns, unterscheidet sich von demselben aber hauptsächlich durch die Verwitterbarkeit und seine weit größere Löslichkeit in Wasser (er löst sich bei 13° in 2,14 und bei 100° in 1 Th. Wasser), das Entweichen des Wassers schon bei 40 bis 50° unter Zurückbleiben eines in Wasser leicht löslichen Rückstandes und die Eigenschaft, kein Alaunmehl zu geben, wodurch die Abscheidung der fremden Salze, namentlich des Eisens, durch Krystallisation, wie bei den anderen Alaunsorten, nicht möglich wird. Es müssen deshalb eisenfreie, durch Blutlaugensalz gereinigte, bis mindestens 35° B. concentrirte Lauge, sowie eisenfreies Glaubersalz zur Verwendung kommen. Da nach dem Zusammenmischen von Thonerdelösung und bei 30° C. gefättigtem Glaubersalz die entstandene Lösung die Fähigkeit verliert, beim Kochen Natronalaun in Krystallen auszuscheiden, so müssen die Lösungen kalt vermischt und die entstandene Flüssigkeit bei 60° C. langsam verdampft werden, um Krystalle zu liefern. Auch das Umkrystallisiren dieser Krystalle muß mit der Vorsicht geschehen, daß man zum Lösen Wasser von nur 60° C. oder darunter anwendet und zur Erzielung großer Krystalle die Verdunstung des Wassers sehr langsam vornimmt.

Alle diese Umstände machen die Darstellung des Natronalauns unzweckmäßig und man hat bei nicht ganz eisenfreien Lösungen keine größere Garantie für seine Reinheit, als bei der schwefelsauren Thonerde.

Nach Pouffier soll der im Handel unter dem Namen doppelter Alaun vorkommende Natronalaun ein variirendes Gemenge von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Natrium sein, welches erst durch

Verwittern eine constante Zusammensetzung erhält. Das verwitterte Salz soll doppelt so viel Thonerde wie das krystallisirte Salz enthalten, aber seine Darstellung kommt höher zu stehen. Ersteres Salz stellt man nach demselben besser im Sommer, letzteres im Winter her.

Der in Südamerika, z. B. zu San Juan bei Mendoza (a) und im südlichen Peru (b) natürlich vorkommende Natronalaun hat nach Thomson folgende Zusammensetzung:

	a.	b.
Schwefelsäure . . .	37,7	36,60
Thonerde	12,4	22,55
Natron	7,5	2,85
Wasser	24,4	39,20
	100,0	101,20

Darstellung. Die fabrikmäßige Darstellung des Natronalauns kann auf folgende Weise geschehen:

Nach Pouffier werden 100 kg gepulverter Kaolinthon oder sonstige Thone mit einer Lösung von 35 kg Kochsalz in 100 kg Wasser gemengt, durch Abdampfen in einer Bleipfanne theilweise von Wasser befreit und in einem dunkelrothglühenden Flammofofen 4 bis 5 cm dick ausgebreitet. Nach etwa einstündiger Hitze wird die aus dem Ofen gezogene Masse mit ihrem doppelten Gewicht Schwefelsäure von 40° B. in einer Bleipfanne über mäßigem Feuer unter stetem Umrühren mit einem kupfernen Rührer erhitzt, bis sie, zum Theil fest geworden, leicht herausgenommen werden kann. Hierauf erhitzt man die gelbliche Masse bei einer Temperatur von 200 bis 250° C. in einem Flammofofen so lange, bis sie weiß geworden und keine salzsauren Dämpfe mehr entläßt. Bei diesem Erhitzen entsteht schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Natrium, während die gebildete Salzsäure nebst flüchtigem Eisenchlorid (vom Eisengehalt des Thones herrührend) entweicht. Man laugt die Masse in einem Bleifessel mit so viel Wasser aus, daß eine 18- bis 20gradige Lösung entsteht, welche nach dem Klären resp. bis 32 oder 35° B. abgedampft wird, je nachdem die Lufttemperatur nicht über 12 bis 15° C. kommt oder diese Temperatur übersteigt. Man läßt alsdann die Flüssigkeit in Bleibehältern krystallisiren und gewinnt auch aus der Mutterlauge nach weiterem Abdampfen noch Krystalle.

Durch Behandlung von Natronfeldspath mit Schwefelsäure läßt sich ähnlich wie aus Kalifeldspath (S. 816) Natronalaun gewinnen.

Spence dampft zur Erzielung einer größeren Ausbeute die Alaunlauge, statt aus einer schwächeren Lösung krystallisiren zu lassen, so weit ab, daß sie beim Erkalten zäh und amorph erscheint. Sie geht dann aber in den krystallinischen Zustand über.

Nach dem Engl. Pat. 5650/1881 suchen P. und J. M. Spence Natronalaun in krystallisirtem und möglichst reinem Zustande auf folgende Weise zu erhalten. Eine möglichst neutrale und eisenfreie Lösung von schwefelsaurer Thonerde wird mit der entsprechenden Menge schwefelsaurem Natrium versetzt. Die Lösung wird durch Wasserzusatz auf 1,25 spec. Gew. beim Siedepunkt gebracht. Beim Abkühlen setzt sich dann nur wenig Alaun ab. Die Lösung wird nun weiter bis auf

1,55 spec. Gew. eingedampft. Diese Lösung läßt man in kalte Alaunlösung von der vorigen Concentration fließen, bis bei beständigem Umrühren die Temperatur von 17° erreicht worden ist. Dann bildet sich nicht ein dichtes Magma, sondern eine gute Krystallisation. Die Mutterlauge davon wird wieder mit der

heißen concentrirten Lösung verfest, bis die Temperatur von 17° erreicht ist. Da die Menge der Mutterlauge immer zunimmt, so wird von Zeit zu Zeit ein Theil davon entfernt und, entsprechend ihrem Gehalt an schwefelsaurer Thonerde, auf Kalialaun verarbeitet.

Analysen von schwefelsaurer Thonerde des Handels.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	k.	l.
Schwefelsäure	33,178	36,24	35,95	30,6—36,0	38,13	6,76	33,27	35,490	0,73	0,27	—
Thonerde	17,820	13,91	14,25	13,0—15,4	15,57	—	18,78	16,940	—	—	—
Wasser	49,002	49,60	48,05	48—56	45,79	57,35	42,95	47,513	47,37	47,47	46,94
Kalk	Spr.	—	Spr.	—	—	—	—	—	—	—	—
Magnesia	—	—	Spr.	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlor	—	—	Spr.	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaures Kali	—	1,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoryd	—	—	—	—	1,15	—	—	Spr.	—	—	—
Kali	—	—	—	—	0,62	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaure Thonerde	—	—	—	—	—	24,78	—	—	47,35	50,80	51,63
Schwefelsaures Eisenorydul	—	—	—	—	—	11,10	—	—	—	—	—
Schwefelsaures Natron	—	—	—	—	—	—	—	—	4,35	1,24	0,77

a) Von Plympton nach Muspratt = $2Al_2O_3 \cdot 5SO_3 + 33H_2O$. b) Nach Mohr. c) Nach Richardson, mit Blutlaugensalz gereinigt. d) Nach Barrentrapp. e) Von Schwemjal, 6 bis 12 mm dicke Krystalle, weiß, undurchsichtig, aus concentrirter Lösung bei Frostkälte ausgeschieden, nach F. Weyand = $Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + 16H_2O$. f) Weiße, feuchte, undeutlich krystallinische, bröckelige, sehr saure Masse, schwach nach schwefliger Säure riechend, nach Wilderstein. g) Nach Pattinson in Newcastle. h) Harburger Aluminat = $2Al_2O_3 \cdot 5SO_3 + 34H_2O$. i) bis l) Bei Tafelconsistenz gegossene Sorten.

a) Darstellung aus Thon. Nach den Methoden von Pochin, Pattinson, Norris, Wiesmann, Bergeat u. A. wird geglähter, möglichst eisen- und kalkfreier Porcellanthon fein gemahlen, gesiebt, in einer gemauerten Pfanne mit Gewölbe mit 50grädiger Schwefelsäure (Kammer Säure) gemengt, wobei eine Erwärmung eintritt, und entweder die heißen Gase von einer besonderen Feuerung, oder die von einer anderen Feuerung abziehenden Feuergase, unter dem Gewölbe hingeleitet, um die Lösung unter häufigem Umrühren zu beschleunigen. Concentrirte Schwefelsäure greift den Thon weniger an. Auch kann man den Thon mit Schwefelsäure in mit Blei ausgekleideten Holzkästen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 24 Stunden stehen lassen, worauf man die Masse in Bleipfannen noch 6 bis 8 Stunden erwärmt. Zeigt eine abfiltrirte Probe nach 24 bis 36 stündiger Einwirkung beim Prüfen mit unterschwefligsaurem Natrium durch ihr Klarbleiben die Abwesenheit freier Säure an, so rührt man die Masse in hölzernen oder mit Blei ausgefütterten Kästen mit Wasser zu einem dünnen Brei an, läßt den Bodensatz sich absetzen und dampft die geklärte 14 bis 18grädige Lauge in gemauerten oder auf eisernen Kosten ruhenden Bleipfannen bis zu 25 bis 30° B. ab. Nachdem sich die Garlauge in hölzernen Fässern geklärt hat, wird sie in Bleigefäßen mittelst Wasserdampf so weit concentrirt (bis 50° B.), daß sie nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Ist dieser Punkt erreicht, so gießt man die Masse auf einen bleiernen Herd oder in länglich viereckige Bleiformen zu Tafeln.

Schwefelsaure Thonerde, Eigenschaften s. S. 761.

Darstellung. Da, wie bereits (S. 767) bemerkt, das wirksame Agens im Alaun die schwefelsaure Thonerde ist, so stellt man letztere fabrikmäßig billiger als ersteren dar und sie kommt unter dem Namen concentrirter Alaun, kalifreier Alaun, löslicher Alaun, in etwa 25 mm dicken, vierseitigen, weißen, durchscheinenden Tafeln oder Platten mit starkem Alaungegeschmack in den Handel.

Als Rohmaterial kann man sich derselben Substanzen, wie bei Darstellung des Kalialauns, bedienen, muß dann aber die erhaltenen Laugen thunlichst von Eisen reinigen.

Jacquelin fand in 10 in Frankreich im Handel vorkommenden Sorten von schwefelsaurer Thonerde 10,5 bis 40,5 schwefelsaure Thonerde, 0 bis 24,5 schwefelsaures Zinnoxid, 0,2 bis 5,7 schwefelsaures Eisenorydul, 0,5 bis 13,9 freie Schwefelsäure, 46,3 bis 56,8 Wasser und 0 bis 15,5 Kieselerde.

Die Schlämme vom Klaren fñgt man entweder zu der ursprünglichen Thonmasse oder laugt sie für sich aus.

Noel und Kohart dampfen die Lösung der schwefelsauren Thonerde nicht bis auf 50° B. ein, sondern nur bis auf 35, höchstens 40° B. Die Lauge wird dann abgekñhlt und das Krystallmagma durch Filterpressen oder Centrifugiren gewonnen. Aus der Mutterlauge erhält man durch Wiederholung der Operation ein weniger reines Product. Durch Wiederauflösen der Krystallisationen, Abkñhlen und Ausschleudern der abgesehiedenen Masse wird ein reines Präparat erzielt, da die Eisenverbindungen in den Mutterlaugen bleiben 1).

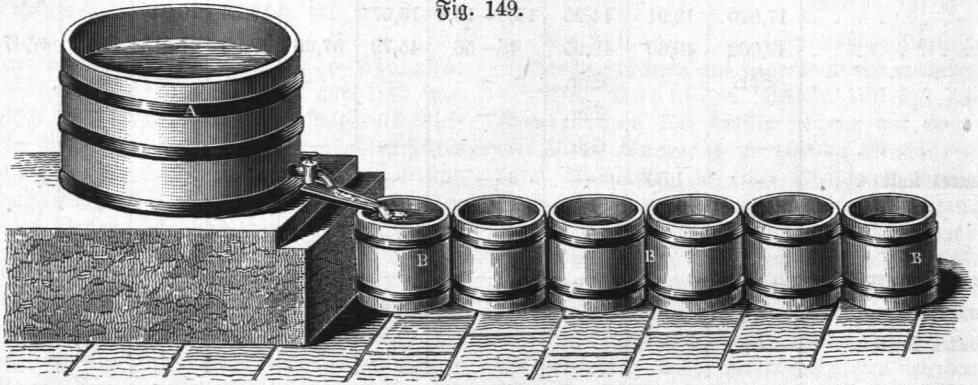
Kommen in diesen nicht völlig eisenfreie Materialien zur Verwendung, so muß, bevor die Lauge in

Klärgefäße gelangt, das Eisen entfernt werden, in der Regel durch Blutlaugensalz. Die Lauge darf nicht zu concentrirt sein, weil sich sonst in derselben das auszufällende Berlinerblau zu schwierig absetzt. Das Füllen desselben geschieht in dem Bottich A (Fig. 149), von wo man, wenn sich darin eine Menge Berlinerblau abgesetzt hat, die geklärte Flüssigkeit in die hölzernen Gefäße B abläßt, in denen sie sich vollständig klärt. Dann wird die klare Lauge concentrirt.

Das Berlinerblau wird entweder als solches benutzt oder durch Behandlung mit Aetzkali wieder in Ferricyankalium übergeführt, nachdem dasselbe vorher ausgewaschen und die Waschwasser in die Bottiche B gegeben sind.

Semper empfiehlt im Engl. Pat. 2997/1881

Fig. 149.



neben Blutlaugensalz noch etwas Kupfervitriol zuzusetzen, wodurch angeblich das Eisen vollständiger entfernt werden soll.

Aus dem Passauer Porcellanthon erhielt Bergeat 24 Proc. Waare, und der kiesel säure reiche Rückstand ließ sich in Aetznatronlauge zu einer Wasserglasflüssigkeit lösen.

Nach Anthon läßt sich eine eisenhaltige Thonerdelösung — mag sie auf irgend welche Weise entstanden sein — dadurch von Eisen befreien, daß man fein pulverisiertes Schwefelcalcium (dargestellt durch Glühen von Gips mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Kohlenpulver) so lange in die Flüssigkeit einrührt, bis eine filtrirte Probe bei Zusatz von Ammoniak eben keinen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen mehr giebt. Durch den Schwefel des Schwefelcalciums wird Schwefeleisen niedergeschlagen, indem sich gleichzeitig ein Präcipitat von schwefelsaurem Kalk bildet. Setzt man mehr Schwefelcalcium als nöthig zu, so entzieht der Kalk der Lösung Schwefelsäure und es wird ein basisches Thonerdesalz gefällt. Dieses geschieht aber immer beim Eindampfen der vom Eisen gereinigten Thonerdelösung, weshalb man dabei zur Wiederauflösung dieses basischen Salzes etwas Schwefelsäure hinzufñgt.

Ducula schlägt vor, zur Herstellung eisenfreier schwefelsaurer Thonerde das rohe Präparat mit einem Gemisch von Kalk und kohlen saurem Calcium zu fällen,

die ausgeschiedene Thonerde in Natronlauge zu lösen, die Lösung vom zurückbleibenden Eisenoxyd zu trennen und mit Kohlen säure zu behandeln. Diese erhält man bei der Zersetzung der rohen schwefelsauren Thonerde mit kohlen saurem Kalk. Die erhaltene Sodablösung liefert mit Kalkhydrat behandelt wieder Aetznatron und das für die Zersetzung der schwefelsauren Thonerde erforderliche Gemisch von Kalkhydrat und kohlen saurem Kalk. Der entstandene Gips soll mit kohlen saurem Ammonium zersetzt werden 1).

Gentles in Widnes will der Kohlösung der schwefelsauren Thonerde so viel Chloralk-Milch zusetzen, daß alle freie und an Eisen gebundene Schwefelsäure als Gips gefällt und alles Eisen in Chlorid umgewandelt wird. Nach der Entfernung von dem Niederschlage wird die Lösung so weit eingedampft, daß sie beim Erkalten erstarrt. Aus dieser Masse soll durch starkes Pressen das gelöste gebliebene Eisenchlorid vollständig entfernt werden können (Engl. Pat. 732/1882).

Semper und Fahlberg 2) entfernen das Eisen aus Alaunlösungen, indem sie diese zunächst mit Chloralk oder einem anderen Drydationsmittel behandeln, um das Eisen in Dryd überzuführen, und sodann Bleisuperoxyd zusetzen. Das Eisen wird dadurch in Verbindung mit letzterem niedergeschlagen. Durch Behandlung des Niederschlages mit Salpetersäure wird das Eisen entfernt und das Bleisuperoxyd regenerirt.

1) Chem. Industr. 1879, 194.

1) Bull. soc. chim. 28, 428.

2) Techn. Chem. Jahrb. 4, 83.

F. C. Glafer in Berlin versetzt nach dem D. R. P. 23 375 die Thonerdefulfatlösung nach Abstumpfung der Säure mittelst Thonerdehydrat oder Soda mit Zinnsäure, welche alles Eisenoxyd niederschlägt. Etwa vorhandenes Eisenoxydul muß vorher höher oxydirt sein. Durch Behandlung des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure wird die Zinnsäure von dem Eisenoxyd wieder befreit. Statt Zinnsäure kann auch Antimonsäure oder Antimonoxyd verwendet werden.

F. Lienau in Uerdingen a./Rh. reducirt das in der Lösung der schwefelsauren Thonerde vorhandene Eisenoxyd, nachdem die freie Säure mit Magnesia neutralisirt worden ist, durch Schwefelwasserstoff, welcher den in Kohlstürmen herunterrieselnden eisenoxydhaltigen Laugen entgegenströmt; diese dann stark schwefelwasserstoffhaltigen Laugen werden mit frischer Lauge gemischt, bis Rhodankalium keine rothe Färbung mehr hervorruft. Abgeschiedener Schwefel wird von der Lauge durch Filzfilter getrennt. Anstatt Schwefelwasserstoff kann man auch irgend ein anderes Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, Zink u. s. w., anwenden. Beim Eindampfen erhält man eine völlig weiße Waare, welche sich des gebildeten Eisenoxydulmagnesiumsulfates wegen selbst bei längerem Liegen an der Luft nicht gelb färbt, was besonders für die Papierfabrikation von Wichtigkeit ist (D. R. P. 23 493).

Löwig in Goldschmieden benutzt nach dem D. R. P. 25 777 die Elektrolyse zur Entfernung des Eisens aus der schwefelsauren Thonerde. Die Lösung wird in mit Blei verkleideten Gefäßen, in welche Platten oder Barren aus Kupfer, Eisen oder dergleichen eingehängt sind, der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, indem die Bleiwandung mit dem positiven, die eingehängten Metallplatten mit dem negativen Pol eines Stromerregers in Verbindung stehen. An den Metallplatten (der Kathode) scheidet das Eisen sich metallisch aus, während an der Bleiwandung (der Anode) die Bildung von Bleisuperoxyd und Bleisulfat stattfindet.

Perfz hat vorgeschlagen, das Eisen aus den Lösungen der schwefelsauren Thonerde durch gallertartiges Thonerdehydrat auszufällen. Dies Verfahren scheint indeß keinen Eingang in die Praxis gefunden zu haben. Debray hat Handelswaare untersucht, welche mit gelbem Blutlaugensalz keine Eisenreaction gab, wohl aber mit rothem Blutlaugensalz, und welche neben 22 Proc. Thonerde 4 Proc. Zink und 1 Proc. Eisensulfat enthält. Beim Fällen zinkhaltiger Thonerdelösungen mit Ammoniak scheidet die Thonerde bis zu 25 Proc. ihres Gewichtes an Zinkoxyd ein, was bei der Analyse wohl zu beachten ist).

Zuweilen läßt man die durch Schwefelsäure aus dem Rohmaterial ausgeschiedene Kieselsäure in der Masse und erhält dann sogenannten Alaunkuchen (alum cake, tourteaux d'alun) mit 13 bis 19 Proc. Thonerde, zur Fabrikation geringerer Papierarten verwendbar.

Solche Kuchen aus einer Fabrik in Manchester enthielten:

Kieselsäure	21,93	19,47
Schwefelsäure	31,53	41,93
Thonerde	13,38	17,60
Eisenoxyd	0,13	0,48
Wasser und Unreinigkeiten .	33,04	20,52

Mit Alumina-alum (Thonerde-Alaun) bezeichnet man eine Mischung von Alaun mit schwefelsaurer Thonerde, welche bei Behandlung von Alunit mit Schwefelsäure entsteht.

b) Darstellung aus Alaunerde. Zu Schwefelsäure setzt man stark concentrirte Gutlauge (durch Grädung concentrirte Lauge) bei starker Winterkälte der Krystallisation aus, wo dann an eingehängten Birkenreisern Krystalle von der oben (Tabelle S. 830) angegebenen Zusammensetzung anschießen.

c) Darstellung aus Kryolith und Bauxit. Die meisten Fabriken von schwefelsaurer Thonerde verwenden die Bauxit- oder Kryolith-Thonerde (S. 816, 820), ein Gemisch von Thonerdehydrat mit 3 Aeq. Wasser, hygroskopischem Wasser und etwas kohlensaurem Natrium (1,5 bis 6 Proc.) mit 55 bis 63 Proc. Thonerde. Man löst die Thonerde in kupfernen Kesseln in Schwefelsäure von 60° B. unter anhaltendem Kochen auf, indem man deren Menge durch einen Glühversuch mit der betreffenden Thonerde berechnet, und giebt, um ein neutrales Product zu erhalten, einen Ueberschuß von Thonerde, welcher sich als schlammiger Bodensatz in den Kochgefäßen abscheidet. Man läßt die Lösung mit 20 bis 30 Proc. schwefelsaurer Thonerde absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit und dampft sie in bleiernen oder kupfernen Gefäßen ein. Zur Erzielung eines homogenen Productes muß die eingedampfte Lösung eine gewisse Consistenz (Tafelconsistenz) besitzen, sie muß an dem Rührscheite schnell erstarrende Fäden bilden und nach dem Erkalten hart wie Glas und alabastrartig durchscheinend sein. Beim Ausgießen oder Ausschöpfen in kupferne vorgewärmte Formen erhält man alsdann homogene strahlig-krySTALLINISCHE Blöcke. Wird der Schmelzgrad überschritten, so erfolgt eine trübe teigige Masse, welche nach dem Eingießen in die Formen beim Erkalten sich in eine untere wasserärmere und eine obere wasserreichere Schicht trennt. Bei einem größeren Gehalt an schwefelsaurem Natrium tritt die Tafelconsistenz schon früher ein, bevor alles hygroskopische Wasser verdampft ist.

Das vorstehende Verfahren leidet an den Uebelständen, daß durch Bildung unlöslicher basisch schwefelsaurer Thonerde Verlust an Thonerde und Schwefelsäure entsteht, ein sehr dichtes und hartes Product, in Wasser schwierig löslich, erfolgt, und es viel Zeit, Arbeit und Brennmaterial erfordert. Pemberton will diese Uebelstände dadurch vermeiden, daß Thonerdehydrat und Schwefelsäure gerade im stöchiometrischen Verhältnisse zusammengebracht werden (150 kg feuchte Thonerde und 200 kg Schwefelsäure von 58° B. sollen 325 bis 340 kg Sulfat geben), wobei starke Erhitzung eintritt, Wasser verdampft und die anfänglich vollkommen flüs-

¹⁾ Bull. soc. d'encour. Chem. Ind. 1882, 153.

Muspratt, Chemie, bearb. v. Stobmann u. Kerl. I.

fige und schaumartige Masse alsbald eine weiße, poröse Masse von neutraler oder schwach basisch schwefelsaurer Thonerde giebt, leicht löslich in Wasser, mit 15 bis 19 Proc. gelöster Thonerde.

Fabre erzeugt schwefelsaure Thonerde durch Einwirkung eines Gemisches von schwefliger Säure, warmer Luft und Wasserdampf auf Briquettes, die aus 80 Th. hellem geröstetem Bauxit, 8 Th. plastischem Thon, 10 Th. Kohlslein und 2 Th. Salpeter hergestellt sind. Die getrockneten Formstücke werden bei einer Temperatur von 60 bis 80° der Einwirkung des Gasgemisches ausgesetzt¹⁾.

B. Condy erhitzt Bauxit mit Schwefelnatrium in einem geschlossenen Ofen und entzieht der Masse dann eine in Wasser lösliche Verbindung von Aluminium, Natrium und Schwefel, während Schwefeleisen unlöslich zurückbleibt. Die Lösung wird entweder mit Essigsäure oder mit Kohlenensäure zersetzt; die ausgeschiedene Thonerde wird in Schwefelsäure gelöst. Das Verfahren ist schwierig auszuführen²⁾.

J. W. Kynaston giebt an, daß Oxalsäure für das Eisenoxyd des Bauxits ein weit größeres Lösungsvermögen besitze als Salz- oder Salpetersäure, welche Säuren nach einem Verfahren von Duncan und Newlands benutzt werden, um dem Bauxit vor seiner Lösung in Schwefelsäure die größte Menge Eisen zu entziehen. Der sehr fein gepulverte Bauxit wird nach Kynaston mit einer Oxalsäurelösung, deren Säure 5 bis 10 Proc. vom Gewicht des Bauxits beträgt, zu einem dicken Brei gemischt; zur Verhinderung der Ausscheidung des oxalsäuren Calciums wird noch die gleiche Menge Salzsäure zugefegt. Das Gemisch bleibt unter zeitweiligem Umrühren 8 bis 10 Tage lang sich selbst überlassen. Hierauf fügt man die fünf- bis sechsfache Menge Wasser zu, rührt um und entfernt die Lösung. Der Rückstand wird bis zur Entfernung sämtlicher Oxalsäure ausgewaschen, getrocknet und wie gewöhnlich mit Schwefelsäure behandelt. Das sich ergebende Sulfat soll nur höchstens 0,1 bis 0,2 Proc. Eisen enthalten. Die Oxalsäurelösung wird mit Kalk zersetzt, doch so, daß noch immer stark saure Reaction vorhanden ist. Nach zwei bis drei Tagen ist fast alle Oxalsäure als Kalzfalz ausgeschieden. Aus demselben wird durch Schwefelsäure Oxalsäurelösung regeneriert.

Nach Chadwick's Engl. Pat. 4078/1879 wird schwefelsaure Thonerde aus Bauxit dargestellt, indem das Pulver desselben mit 3 bis 5 Proc. seines Gewichtes an arseniger Säure gemischt und dann in Schwefelsäure gelöst wird. Die auf 1,20 spec. Gew. verdünnte Lösung wird mit Kalk zersetzt, bis nahezu alles Eisen, welches als Oxyd vorhanden sein muß, in Verbindung mit arseniger Säure als brauner Niederschlag gefällt ist. Aus der Lösung wird überschüssige arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die dann bleibende Lösung liefert durch Eindampfen reine schwefelsaure Thonerde. Man kann auch aus der mit Kalk zersetzten Lösung die letzten Spuren Eisen, welche als Oxydul noch in Lösung geblieben sind, durch Ferridcyancalcium

abscheiden, dann das Arsen mit Schwefelwasserstoff entfernen und eindampfen. Aus dem blauen Ferridcyan-eisen wird durch Kochen mit Kalkmilch wiederum Ferridcyancalcium gewonnen. Will man Arsenik nicht verwenden, so wird Bauxitpulver mit 4 bis 10 Proc. Oxalsäure und 5 bis 10 Proc. Salzsäure vermischt, und der dadurch von Eisen und Kalk befreite Bauxit wird weiter verarbeitet.

Da sich bei obigem Verfahren das Berlinerblau sehr langsam absetzt und, wenn es zusammen mit Schwefelarsen niedergeschlagen wird, nicht gut weiter verwertet werden kann, so setzt Chadwick nach dem D. R. P. 14 185 der das Ferridcyan-eisen enthaltenden Flüssigkeit etwas Zink- oder besser Kupfervitriol zu.

Wie Kynaston¹⁾ angiebt, wurden 1880 nach diesem Verfahren auf den Werken der St. Helens Chemical Company wöchentlich 25 Tonnen reine schwefelsaure Thonerde hergestellt und man beabsichtigte, diese Production zu verdoppeln. Man verfährt dort in folgender Weise. In einen großen mit Blei ausgekleideten Behälter, welcher erhöht aufgestellt ist, kommen 1360 l Schwefelsäure von 1,725 spec. Gew. (in der Beschaffenheit, wie sie vom Gloverthurm abfließt). Dieselbe wird durch eingeblasenen Dampf bis nahe zum Sieden erhitzt, wobei die Concentration auf 1,450 bis 1,475 spec. Gew. sinkt. Dann trägt man 1420 kg fein gepulverten Bauxit ein, und zwar erst 1016 kg, dann 155 kg, die mit Arsenik gemischt worden sind, schließlich den Rest. Wenn die ersten 400 bis 500 kg eingebracht sind, beginnt die Masse sich aufzublähen bis zum sechs- oder achtfachen ihres ursprünglichen Volumens. Man fügt nun den Bauxit langsamer hinzu, weil jede Eintragung ein neues Aufkochen verursacht, oder setzt kaltes Wasser zu, um die Reaction zu mäßigen. Am Ende der Reaction sinkt die Masse zusammen; man läßt dann noch eine halbe Stunde lang Dampf einströmen, fügt dann heißes, schließlich kaltes Wasser hinzu, bis die Mischung 1,200 spec. Gew. zeigt. Man setzt nun 90 kg Kalk in Form von Brei hinzu. Die gut durchgerührte Flüssigkeit, welche etwa 4000 kg schwefelsaure Thonerde in Lösung enthält, fließt in eine Reihe tieferstehender, gleichfalls mit Blei ausgekleideter Behälter, in denen sie 12 bis 14 Tage lang sich selbst überlassen bleibt. Nach völliger Erkaltung, d. h. nach 3 bis 4 Tagen, zersetzt man eine kleine Probe mit Kalkmilch. Bewirkt diese ein Dunklerwerden der gelben Färbung, so setzt man der Masse von neuem Kalk zu, bis keine tiefere Färbung mehr eintritt. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, läßt man sie in eine zweite tiefer stehende Gefäßreihe von demselben Inhalt wie die erste fließen. Das arsenigsaure Eisenoxyd besetzt sich am Boden der Gefäße über der schwereren Masse des unzersetzten Bauxits und der etwa vorhandenen Silicate.

Die Flüssigkeit erhält in 1 cbcm etwa 0,435 g schwefelsaure Thonerde und 0,013 g Eisenoxydul. Man setzt nun die mit dem letzteren genau äquivalente Menge Ferridcyancalcium oder -calcium zu und nach 24 Stunden

¹⁾ Bull. soc. chim. 30, 95; Chem. Znd. 1878, 331.

²⁾ Chem. Znd. 1880, 382.

¹⁾ Chem. News 42, 191 und 202; vergl. auch Chem. Znd. 1880, 383.

den 3,5 bis 4 kg schwefelsaures Zink oder Kupfer. Nach 12 bis 15 Tagen zieht man die Lösung von dem ausgeschiedenen blauen Niederschlage ab. Dieser passiert eine Filterpresse und wird dann mit Kalkmilch zerseht. Der Lösung von schwefelsaurer Thonerde wird die darin noch enthaltene überschüssige arsenige Säure durch Hinzufügung von Schwefelcalcium entzogen. Auch die noch vorhandenen Spuren von Kupfer werden dadurch gefällt. Die nun völlig reine Lösung wird auf 50 bis 50,5^o B. eingedampft und in bleierne Tröge abgelassen, in welchen sie erstarrt.

Um eisenfreie schwefelsaure Thonerde aus Bauxit darzustellen, wird nach einem andern Verfahren von J. W. Reynaston in Liverpool (D. R. P. 21526) die durch Behandlung von Bauxit mit Schwefelsäure gewonnene Lauge von dem Rückstande getrennt und neutralisirt. Um das Eisen, welches als Oxid vorhanden sein muß, auszuscheiden, setzt man der Lösung frisch gefälltes, noch feuchtes Mangansuperoxyd zu, welches vorher mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen ist, oder das Mangansuperoxyd wird in der Thonerdelösung durch Zusatz eines Manganzalzes und eines oxydirenden Reagens erzeugt. Das Mangansuperoxyd schlägt das Eisen nieder. War jedoch ein Mangan- oder ein Eisenoxydulsalz in der Lösung vorhanden, oder war die Lösung nicht ganz neutral, so löst sich ein Theil des Mangans. Die Thonerdelösung wird vom Mangan- und Eisen-niederschlag abgezogen, und sollte Mangan darin aufgelöst sein, so wird die Lösung mit einem geringen Ueberschuß Chlorkalklösung behandelt; nach 24 bis 48 Stunden scheidet sich das Mangan als Superoxyd aus, welches zur Ausscheidung des Eisens aus einer neuen Quantität Thonerdelösung verwendet werden kann. Die nunmehr gereinigte Lösung bedarf nur noch der Concentrirung, um eisenfreies Thonerdesalz zu liefern. Aus dem Niederschlage von Eisen und Mangan wird ersteres durch verdünnte Schwefelsäure gelöst.

Auch Peter und Fr. Mudie Spence in Manchester versehen nach dem Engl. Pat. 3835/1882 die eisenhaltige Thonerdesulfatlösung, die man durch Behandlung von Bauxit mit Schwefelsäure erhält, mit Mangansuperoxyd. Die Lösung wird heiß und vor dem Absetzen des Unlöslichen mit 6 Proc. (in Bezug auf das vorhandene Thonerdesulfat) Mangansuperoxyd, das ähnlich wie Weldon'schlamm hergestellt wird, versehen. Bei einer Dichtigkeit der Lösung von 1,25 läßt man abkühlen und absetzen. Das Eisen ist bis auf Spuren gefällt und jede durch organische Verunreinigungen herrührende Farbe zerstört, so daß die abgezogene klare Lösung einen praktisch reinen Alaun liefert.

d) Darstellung aus Ammoniak- oder Kalialaun. Um beide Bestandtheile des Ammoniakalauns nutzbar zu machen, löst Frankland denselben in seinem dreifachen Gewicht Wasser auf und läßt in die Lösung ammoniakalische Dämpfe treten, welche durch Einleiten von Wasserdampf in eine Mischung von Gaswasser und Aetzalkal erzeugt werden. Dabei scheidet sich die Thonerde aus, welche, sobald die Lösung alkalisch reagirt, durch Filtriren und Auswaschen getrennt und

in gewöhnlicher Weise in Schwefelsäure gelöst wird, worauf man die Lösung so weit abdampft, daß sie beim Erkalten eine starre Masse giebt. Die gebildete schwefelsaure Ammoniaklösung wird abgedampft und dabei das Salz als verkäufliches Product gewonnen.

Bei Kalialaun verfährt man ebenso, erhält aber zuletzt ein Gemisch von schwefelsaurem Ammonium und schwefelsaurem Kalium, welches als Düngesalz benutzt oder durch Krystallisation getrennt wird.

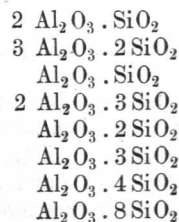
Gurrier und Brunel haben vorgeschlagen, schwefelsaure Thonerde durch Erhitzen von Ammoniakalaun in eisernen Cylindern zu erzeugen, das dabei entwickelte schwefligsaure Ammoniak in Wasser zu condensiren und durch Oxydation an der Luft in schwefelsaures Salz überzuführen.

Ueber die Darstellung von schwefelsaurer Thonerde aus Eisenhohofenschlacken siehe S. 822.

Phosphorsaure Thonerde. Das normale orthophosphorsaure Aluminium, $Al_2(PO_4)_2$, erhält man durch Fällen einer neutralen Thonerdelösung mit phosphorsaurem Natrium als gallertartigen Niederschlag. Es ist in Alkalien und Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure löslich. Wird die saure Lösung desselben mit Ammoniak versetzt, so fällt ein basisches Phosphat, $3Al_2(OH)_3PO_4 + Al_2(OH)_6$, aus. Dieses kommt, mit 9 Mol. Wasser krystallisirt, in der Natur als Wawellit vor. Außer diesem finden sich noch andere basische Phosphate und Doppelposphate des Aluminiums im Mineralreich vor; z. B. der Kalait, $Al_2(PO_4)_2 + Al_2(OH)_6 + 2H_2O$. Wenn derselbe in Folge eines geringen Gehalts an Kupferoxyd himmelblau gefärbt ist, bildet er den Edelstein Türkis.

Nach Bremner (Engl. Pat. 3579/1879) soll ein Gemisch von phosphorsaurer Thonerde, Gips und Wasserglas als Klebmittel verwendet werden.

Kieselsaure Thonerde. Verbindungen der Kieselsäure und der Thonerde finden sich in der Natur gemein verbreitet. Sie treten in verschiedenstem Mischungsverhältniß auf, derartig, daß ein Molecul der Verbindungen Thonerde und Kieselsäure in sehr wechselnden Atomzahlen enthalten kann. Bekannt sind z. B. folgende Verbindungen:



Dieselben sind entweder wasserfrei, oder enthalten Wasser chemisch gebunden. Häufig ist die Thonerde in denselben zum Theil durch das isomorphe Eisenoxyd vertreten. Noch weit größer ist die Zahl der Verbindungen, in welchen außer der Kieselsäure und der Thonerde noch andere Metalloxyde enthalten sind. Sie

bilden in ihren verschiedenen Formen den größeren Theil der Bestandtheile der Gebirgsmassen der älteren Formationen.

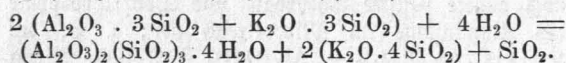
Eine der wichtigsten Gruppen unter den Thonerde-

haltigen Silicaten ist die der Feldspathe. Diese sind Doppelverbindungen von kieselhaurer Thonerde mit kieselhaurem Kalium, Natrium oder Calcium. Die wichtigsten sind:

	Zusammensetzung	Specif. Gewicht	Härte	Krystallsystem
Orthoklas	$K_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$	2,4—2,7	6—6,5	monoklin
Albit	$Na_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$	2,5—2,64	6—6,5	triklin
Oligoklas	$2(Na_2, Ca)O, 2Al_2O_3, 9SiO_2$	2,63—2,73	6	"
Labrador	$(Na_2, Ca)O, Al_2O_3, 3SiO_2$	2,67—2,76	5—6	"
Anorthit	$CaO, Al_2O_3, 2SiO_2$	2,7—2,75	6	"
Andesin	$(CaNa_2)O, Al_2O_3, 4SiO_2$	2,65—2,74	5—6	"

Der gemeine Kalifeldspath ist Orthoklas. Die reineren Varietäten desselben finden Anwendung in der Porcellanfabrikation als Flugmittel.

Durch die Einwirkung der Atmosphärluft, der Kohlensäure und des Wassers, erleidet das Mineral eine Zersetzung, es verwittert. Dabei wird das Doppelsilicat, $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + K_2O \cdot 3SiO_2$, in seine Bestandtheile zerlegt, indem lösliches kieselhaures Kalium, $K_2O \cdot 4SiO_2$, entsteht. Man kann sich die Zersetzung durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Durch die Einwirkung der Kohlensäure wird das kieselhaure Kalium in kohlenhaures Kalium und Kieselhaure umgewandelt. Dieser Vorgang ist einerseits die Hauptquelle des für die Pflanzenwelt unentbehrlichen assimilirbaren Kalis im Erdboden, andererseits die Ursache für die Bildung eines der wichtigsten technischen Rohstoffe, des Thones. Die reine Thonsubstanz hat die obige Zusammensetzung. Das eine bei der Zersetzung entstehende Molekül Kieselhaure ist derselben mechanisch beigefügt. Einige Chemiker erklären die Zersetzung des Feldspaths etwas anders, indem sie annehmen, dieses Mol. SiO_2 sei chemisch gebunden, so daß dann die Thonsubstanz die Zusammensetzung $(Al_2O_3)_2(SiO_2)_4 + 4H_2O$ oder $Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_2 + 2H_2O$ habe.

Essigsaure Thonerde s. Essigsaure.

Analyse des Aluminiums und seiner Verbindungen. Das Aluminium wird stets in der Form von Thonerde bestimmt. Ist der Gehalt an Aluminium oder an Thonerde in einem reinen Thonerdesalz mit flüchtiger Säure, wie in essigsaurer und salpetersaurer Thonerde, zu bestimmen, so braucht man dieses nur heftig zu glühen, um daraus reine Thonerde abzuscheiden. Selbst schwefelsaure Thonerde verliert bei Rothgluth die Schwefelsäure völlig. Chlorammonium darf in dessen nicht zugegen sein, weil sich sonst Aluminiumchlorid beim Glühen verflüchtigen würde. Aus einer salpetersauren Lösung der Thonerde kann man aber,

vorausgesetzt, daß sie frei von Ammoniaksalzen ist, durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes die Thonerde bestimmen. In den meisten Fällen wird man die Thonerde aus ihrer Lösung in Säuren mittelst Ammoniaks oder auch kohlenhauren Ammoniaks als Thonerdehydrat fällen und nach dem Glühen wägen. Es sind dabei einige Vorsichtsmaßregeln erforderlich, ohne deren Anwendung man keine genaue Resultate erhält. Das Thonerdehydrat verliert sein Wasser bei schwacher Glühhitze, die dabei zurückbleibende Thonerde ist aber im hohen Grade hygroskopisch und zieht mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an; sie verliert diese Eigenschaft durch sehr heftiges Glühen. Vor dem Glühen trocknet man das Hydrat so scharf wie möglich, bringt es mit seinem Filter in einen Platintiegel und erhitzt sehr gelinde, weil beim raschen Erhitzen leicht eine Decrepitation eintritt, welche Stücke der Thonerde aus dem Tiegel schleudern kann. Nach einiger Zeit öffnet man den Tiegel, legt ihn schräg über die Flamme der Lampe und verbrennt die Filterkohle. Ist dies geschehen, so bedeckt man den Tiegel wieder und erhitzt so stark als irgend möglich. Der noch fast glühend heiße Tiegel wird in einen Exsiccator (ein mit einer matten Glasplatte luftdicht zu verschließendes Glas, auf dessen Boden sich Chlorcalcium befindet) gebracht und darin erkalten gelassen, worauf man ihn mit seinem Inhalte möglichst rasch wägt.

Wird die Thonerde aus einer Lösung, welche größere Mengen von Alkalien enthält, durch Ammoniak gefällt, so fällt stets ein Theil der Alkalien mit der Thonerde nieder und ist nicht durch Auswaschen von ihr zu trennen. Um daher die Thonerde rein zu erhalten, fällt man sie durch Ammoniak aus einer siedend heißen Lösung, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser, löst das Thonerdehydrat auf dem Filter durch Uebergießen mit Salzsäure, wäscht das Filter so lange mit siedendem Wasser, bis einer der abfließenden Tropfen keine saure Reaction mehr zeigt, und fällt aufs Neue aus der vorher zum Sieden erhitzten Lösung durch Ammoniak. Der Niederschlag wird dann vollständig ausgewaschen und unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln gegläht und gewogen.

Beim Filtriren bedient man sich zweckmäßig der Saugpumpe, da das Thonerdehydrat leicht die Poren des Filters verstopft und deshalb ohne Anwendung des Luftdrucks das Filtriren sehr langsam vor sich geht. Da das gelatinöse Hydrat sich nur langsam auswaschen läßt, so ist es immer gut, den Niederschlag nicht gleich aufs Filter zu bringen, sondern denselben erst im Glasgefäß mit heißem Wasser zu übergießen, nach dem Absetzen desselben die Flüssigkeit zu filtriren und dies mehrere Male zu wiederholen, worauf schließlich das Thonerdehydrat auf das Filter gebracht wird.

Das Thonerdehydrat ist nicht ganz unlöslich in Ammoniak, seine Löslichkeit wird aber durch die Anwesenheit von Ammoniaksalzen sehr vermindert oder ganz aufgehoben. Hat man daher die Thonerde nicht aus einer stark sauren Lösung zu fällen, in welchem Falle hinreichend Ammoniaksalze gebildet werden, so fügt man vor dem Zusatz des Ammoniaks eine größere Menge Salmiak hinzu.

Bei der Fällung vermeide man aus gleichem Grunde einen zu großen Ueberschuß von Ammoniak und halte die Flüssigkeit nach der Abscheidung der Thonerde so lange im Kochen, bis die entweichenden Dämpfe kaum mehr den Geruch des Ammoniaks wahrnehmen lassen. Nach beendigtem Kochen überzeuge man sich von der Reaction der Flüssigkeit; sie kann bei anhaltendem Kochen, wenn sie viel Salmiak enthält, sauer werden, da Salmiak sich dabei unter Verlust von Ammoniak theilweise zerlegt. Sollte dies eingetreten sein, so füge man wenige Tropfen Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und koche von Neuem einmal auf.

Die Thonerde kann nicht direct durch Ammoniak gefällt werden bei Gegenwart von Kieselsäure und Phosphorsäure, weil diese mit niederfallen würden.

Da die Thonerde aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, so kann man dadurch sämtliche Metalle, deren Schwefelverbindungen in Säuren unlöslich sind, so auch Zink in essigsaurer Lösung, von der Thonerde trennen. Andererseits wird sie durch Ammoniak und Schwefelammonium vollständig gefällt und kann dadurch von den Alkalien und alkalischen Erden getrennt werden. Auch durch Fällung mit Ammoniak unter Zusatz von Salmiak und Kochen, ferner durch mäßiges Glühen der salpetersauren Salze, wodurch nur das der Thonerde zerlegt wird, kann man diese Trennung ausführen.

Am häufigsten ist die Thonerde von Eisenoxyd zu trennen. Dieses gelingt leicht, sobald keine Phosphorsäure zugegen ist. Man leitet in die saure Lösung so lange schweflige Säure oder setzt derselben so viel schwefligsaures Natrium zu, bis alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ist, erhitzt zum Sieden und fügt einen Ueberschuß von Kali- oder Natronlauge hinzu. Es wird dadurch ein voluminöser weißer Niederschlag von Eisenoxydulhydrat gefällt. Man fährt fort zu kochen, bis dieser Niederschlag eine schwarze Farbe angenommen hat und dicht und körnig geworden ist, bis er sich durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyduloxyd verwandelt hat. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt, der Niederschlag gewaschen, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und die Thonerde mit Ammoniak gefällt. Da sie Kali

oder Natron enthält, so wird sie nach dem Waschen wieder in Salzsäure gelöst und von Neuem gefällt. Das Eisenoxyduloxyd wird in Salzsäure gelöst, die kalte Flüssigkeit mit Bromwasser vermischt, um alles Eisen zu oxydiren, zum Sieden erhitzt und das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, welches nach dem Waschen getrocknet und gewogen wird.

Bequemer gelingt die Bestimmung beider Körper auf folgende Weise:

Die Eisenoxyd und Thonerde enthaltende Flüssigkeit wird bis zu einem bestimmten Volumen, z. B. 200 ccm verdünnt. In der einen Hälfte der Flüssigkeit fällt man durch Ammoniak gemeinschaftlich Eisenoxyd und Thonerde und bestimmt nach dem Waschen deren Gewicht. In der anderen Hälfte reducirt man das Eisenoxyd zu Oxydul durch Zink und bestimmt das Eisen mit übermangansaurem Kalium (s. den Artikel Eisen). Berechnet man das Eisen auf Oxyd, so braucht man dieses nur von dem gefundenen Gewicht des Eisenoxyds und der Thonerde abzuziehen, um den Gehalt an Thonerde zu finden.

Ist in einer zu untersuchenden Substanz außer Thonerde und Eisenoxyd noch Phosphorsäure zugegen, so entfernt man zuerst die Phosphorsäure, indem man eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammoniak hinzufügt und die saure Flüssigkeit mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Phosphorsäure scheidet sich dabei vollständig als gelbes krystallinisches, phosphorsaures-molybdänsaures Ammoniak ab, welches man abfiltrirt und mit Wasser, welches etwas von der molybdänsauren Lösung enthält, auswäscht. Das Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt und Eisenoxyd von Thonerde wie oben getrennt. Den phosphorsäurehaltigen Niederschlag übergießt man mit Ammoniak, worin er sich leicht löst, fügt Salmiak und dann Chlormagnesium hinzu. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen filtrirt man die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ab, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser, worin die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia unlöslich ist, vollkommen aus, trocknet, glüht den Niederschlag nach dem Verbrennen der Filterkohle möglichst heftig und bestimmt sein Gewicht; es bleibt dabei pyrophosphorsaure Magnesia, $Mg_2P_2O_7$, zurück, nach deren Gewicht man den Phosphorsäuregehalt berechnet. Zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure ist ein sehr großer Ueberschuß von molybdänsaurem Ammoniak erforderlich, man muß daher, um sich zu überzeugen, das Filtrat mit einer neuen Portion der Lösung vermischen und erwärmen, wobei weder eine gelbliche Färbung der Flüssigkeit, noch ein Niederschlag entstehen darf. Diese Methode ist namentlich sehr geeignet, wenn es sich um Bestimmung kleiner Mengen von Phosphorsäure neben viel Eisenoxyd und Thonerde handelt, wie es z. B. bei der Untersuchung von Bodenarten u. d. d. Fall ist.

Kommt viel Phosphorsäure neben Thonerde vor, wie z. B. bei der Analyse des Wawellit, so mischt man die sehr fein gepulverte Substanz mit 1 bis 2 Th. Kieselsäure und 6 Th. kohlensaurem Natrium-Kalium und erhitzt im Platintiegel so lange, bis die Masse vollkommen ruhig fließt, wobei man den Tiegel bedeckt hält, weil sonst von der schmelzenden Masse kleine Theilchen durch die entweichende Kohlensäure umhergeschleudert werden

könnten. Nach dem Erkalten legt man den Tiegel in ein Glas mit Wasser, fügt kohlensaures Ammoniak hinzu und läßt so lange in der Kälte stehen, bis die Masse im Tiegel sich bis auf einen weißen Niederschlag gelöst hat. Dieser Niederschlag besteht aus kieselaurer Thonerde, während alle Phosphorsäure in der Lösung enthalten ist. Den Niederschlag trennt man von der Flüssigkeit durch Filtration, löst ihn in Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, digerirt einige Stunden lang bei 100°, befeuchtet dann mit concentrirter Salzsäure und übergießt mit heißem Wasser. Die Kiesel-säure bleibt ungelöst und kann von der Thonerde durch Filtration getrennt werden. Im Filtrat fällt man die Thonerde durch Ammoniak. Zur Bestimmung der Phosphorsäure neutralisirt man die von der kiesel-säuren Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, verdampft zur Trockne, um gelöste Kiesel-säure abzuscheiden, löst in Wasser und fällt, nachdem die Kiesel-säure abfiltrirt ist, unter Zusatz von Salmiak und Ammoniak durch Chlor-magnesium.

Die Trennung der Thonerde von den übrigen Körpern, mit denen sie gewöhnlich gemeinschaftlich vorkommt, wird sich am besten an einem Beispiel erklären lassen. Wir wählen dazu ein in Säuren unlösliches Silicat, welches Kiesel-säure, Thonerde, Eisen-oxyd, Mangan-oxyd, Kalk, Magnesia und Alkalien enthält. Die Substanz wird zuerst im Achtmörser zu einem höchst feinen Pulver zerrieben. Ein gewogener Theil davon wird im Platintiegel mit seinem acht- bis zehnfachen Gewicht kohlensaurem Natrium-Kalium gemischt und bei aufgelegtem Deckel zuerst schwach, darauf allmählig zum vollen Glühen erhitzt, wobei man die Temperatur so regulirt, daß die durch das Entweichen der Kohlen-säure aufschäumende Masse nicht übersteigen kann. Man unterhält die Glühhitze so lange, bis das Ganze vollkommen ruhig fließt und keine Gasbläschen mehr bemerkbar sind. Nach dem Erkalten legt man den Tiegel sammt Deckel in ein Becherglas, übergießt mit heißem Wasser und läßt damit eine Stunde digeriren, um die löslichen Salze möglichst auszuziehen. Dann giebt man tropfenweise Salzsäure hinzu, läßt aber zwischen jedem neuen Zusatz so lange Zeit vergehen, bis keine Kohlen-säure mehr entweicht. Würde man gleich anfangs einen Ueberschuß von Salzsäure anwenden, so würde die Kiesel-säure in compacter Form abgeschieden werden und Theile der Substanz so fest umhüllen, daß der weitere Angriff der Salzsäure sehr erschwert würde. Nach und nach giebt man so viel Salzsäure zu, bis durch einen ferneren Zusatz keine Kohlen-säure mehr ausgetrieben wird. Es wird entweder Alles gelöst, oder ein Theil der Kiesel-säure in leichten, weißen Flocken abgeschieden sein. Man nimmt den Platintiegel vorsichtig heraus und spült ihn mit Wasser ab. Sollte sich am Boden des Glases ein schweres sandiges Pulver abscheiden, so ist dies ein Beweis, daß entweder die Substanz nicht fein genug gepulvert war, oder daß die Schmelzung nicht lange genug fortgesetzt wurde. Man thut dann am besten, wieder von vorn mit feiner gepulverter Substanz zu beginnen.

Die saure Lösung wird in demselben Glase im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand

mehrere Stunden lang bei 100° digerirt. Die Kiesel-säure ist dadurch völlig unlöslich geworden. Man befeuchtet den Rückstand mit concentrirter Salzsäure und erhitzt ihn mit Wasser zum Sieden, filtrirt und wäscht die Kiesel-säure mit heißem Wasser vollständig aus. Nach dem Trocknen schüttet man die Kiesel-säure aus dem Filter auf ein Stück schwarzes Glanzpapier, verbrennt das Filter im Platintiegel und fügt erst dann die übrige Kiesel-säure zur Asche des Filters. Diese wird stark geglüht und nach dem Erkalten rasch gewogen, weil sie leicht Feuchtigkeit absorhirt.

Die von der Kiesel-säure abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle Salze als Chlorverbindungen, das Eisen als Chlorid, das Mangan als Chlorür. Man erhitzt zum Kochen, neutralisirt die freie Säure, soweit es thunlich ist, ohne einen bleibenden Niederschlag hervorzubringen, mit kohlensaurem Natrium, läßt erkalten und fügt in Wasser vertheiltes kohlensaures Baryum hinzu, wodurch Eisen-oxyd und Thonerde gefällt werden. Diese filtrirt man zusammen mit dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryt ab, wäscht sie mit kaltem Wasser aus, löst den Niederschlag in Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fällt den Baryt aus der siedenden Flüssigkeit durch Schwefel-säure. In der vom schwefel-säuren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit trennt man Eisen-oxyd und Thonerde nach einer der oben beschriebenen Methoden.

Die von dem Eisen-oxyd, der Thonerde und kohlensauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit wird kalt mit Bromwasser vermischt, um das Mangan-chlorür in Bromid zu verwandeln, und dann ebenfalls mit kohlensaurem Baryum vermischt, wodurch Mangan-oxyd gefällt wird. Dieses filtrirt man mit dem überschüssigen kohlensauren Baryt ab, löst nach dem Auswaschen in Salzsäure, fällt den Baryt in der verdünnten siedenden Flüssigkeit durch Schwefel-säure und fällt das Mangan in der vom schwefel-säuren Baryum abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Natrium als kohlensaures Mangan-oxydul, welches nach dem Auswaschen und Trocknen bei Zutritt der Luft stark geglüht und als Mangan-oxydul-oxyd gewogen wird.

In der vom Mangan-oxyd und kohlensauren Baryum abfiltrirten verdünnten Flüssigkeit ist noch Kalk und Magnesia zu bestimmen, außerdem ist Baryt darin enthalten, welchen man aus der siedenden Flüssigkeit, nachdem man mit Salzsäure sauer gemacht hat, durch Schwefel-säure fällt und abfiltrirt. Das Filtrat wird zunächst mit kohlensaurem Natrium oder mit Ammoniak versetzt, um den größten Theil der freien Säure zu neutralisiren, dann unter Zusatz einer Lösung von essigsaurem Natrium zum Sieden erhitzt und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak aus der Flüssigkeit, welche außer Essig-säure keine freien Säuren mehr enthält, gefällt. Der oxalsaure Kalk fällt aus einer heißen, freie Essig-säure enthaltenden Flüssigkeit als schweres krystallinisches Pulver nieder, welches sich leicht filtriren und auswaschen läßt, während er, wenn er aus einer kalten, nicht sauren Lösung gefällt wird, sich in höchst vertheiltem Zustande abscheidet, sich schwer absetzt und fast regelmäßig beim Auswaschen durch das Filter geht. Er wird nach dem Auswaschen geglüht, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen, damit sehr vorsichtig

eingetrocknet, wieder sehr schwach gegläht und als kohlen-saurer Kalk gewogen. Oder man verwandelt den oxal-sauren Kalk in schwefelsauren Kalk, um ihn als solchen zu wägen. Zu dem Behuf trennt man den Niederschlag so sorgfältig wie möglich vom Filter, bringt dieses zuerst in den Platintiegel, verbrennt vollständig zu Asche, fügt dann den trockenen Niederschlag hinzu, befeuchtet ihn mit einigen Tropfen Schwefelsäure, erhitzt zuerst gelinde, später, nachdem der Ueberschuß von Schwefelsäure verdampft ist, zum vollen Glühen. Nach dem Gewicht des schwefelsauren Kalkes wird der Kalkgehalt berechnet.

Die vom oxal-sauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit phosphorsaurem Natrium und einem großen Ueber-schuß von Ammoniak vermischt und die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nach vierundzwanzig Stunden ab-filtrirt, mit Ammoniakwasser gewaschen, nach dem Trock-nen sehr allmählig zum starken Glühen erhitzt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Man kann auch die von der Kieselsäurebestimmung erhaltene Lösung in folgender Weise behandeln.

In einem aliquoten Theil (etwa 100 ccm der $\frac{1}{2}$ Liter betragenden Flüssigkeitsmenge) wird nach Zusatz von Schwefelsäure durch Erwärmen die Salzsäure verjagt, das Eisenoxyd mittelst Zink zu Eisenoxydul reducirt und dieses durch Titriren bestimmt und auf Eisenoxyd berechnet.

Ein anderer Theil (200 ccm) wird mit Ammoniak übersättigt und zum Kochen erhitzt. Der Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung wiederum mit Ammoniak gefällt, der Nieder-schlag abfiltrirt, ausgewaschen, gegläht und gewogen. Man erhält so die Menge Eisenoxyd und Thonerde, von der man die vorhin gefundene procentuale Menge Eisenoxyd abzuziehen hat, um den Gehalt an Thonerde zu erfahren.

Wenn Manganoxyd vorhanden ist, was sich durch die grüne Farbe der Schmelze zu erkennen giebt, so neu-tralisirt man einen abgemessenen Theil der Lösung (200 ccm) mit Ammoniak, setzt essigsaures Natrium zu, erhitzt zum Kochen, filtrirt den Thonerde- und Eisen-oxhydroxyd als basisch essigsaure Salze enthaltenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, löst ihn in Salzsäure, fällt nochmals und filtrirt. Thonerde- und Eisenoxyd kann man nach einer der angegebenen Methoden bestim-men. Die vereinigten Filtrate, welche Mangan, die alkalischen Erden und Alkalien enthalten, werden mit Chlorgas behandelt. Hierdurch zerfällt sich das essig-saure Manganoxhydroxyd, und alles Mangan scheidet sich als Superoxydhydrat aus. Dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, gegläht und als Manganoxhydroxyd gewogen.

In dem Filtrat werden Kalk und Magnesia in der angegebenen Weise bestimmt.

Es bleibt nun nur noch die Bestimmung der Alka-lien übrig. Diese muß in einer besonderen Probe vor-genommen werden. Eine gewogene Menge der zur höchsten Feinheit zerriebenen Substanz wird in einer Platinschale mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure über-gossen, nach einigen Stunden mit Schwefelsäure ver-mischt und damit so lange erwärmt, bis der größte Theil der freien Schwefelsäure verdampft ist. Die Ge-

sammtenmenge der Kieselsäure hat sich dann als Fluor-kieselwasserstoffsäure verflüchtigt, alle Basen sind mit Schwefelsäure verbunden. Der Rückstand muß sich in siedendem Wasser vollkommen klar lösen, wenn die Ab-scheidung der Kieselsäure gelungen ist. Sollte ein Rück-stand bleiben, so behandelt man diesen noch einmal mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und fügt dessen Lösung zu der ersten Flüssigkeit.

Bei der Lösung der schwefelsauren Salze muß jedoch, wenn viel Kalk zugegen ist, eine große Menge heißes Wasser angewandt werden, weil der schwefelsaure Kalk schwer löslich ist. Man vermischt dann, nachdem die größte Menge der freien Schwefelsäure durch Ammoniak neutralisirt ist, mit essigsaurem Ammoniak und fällt den Kalk durch oxal-saures Ammoniak, wie oben beschrieben ist. Das Filtrat engt man durch Verdampfung be-deutend ein, vermischt nach dem Erkalten mit Chlor-oder Bromwasser und fällt Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxhydroxyd durch Ammoniak. Der Niederschlag ent-hält außerdem einen Theil der Magnesia, die hier aber nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch schwefelsaures Kalium, Natrium, Ammonium und Magnesium, nebst sonstigen Ammoniaksalzen. Man verdampft zur Trockne in einer Platinschale und glüht, bis keine Dämpfe von Ammoniaksalzen mehr entweichen. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, filtrirt, wenn es nöthig ist, ver-dampft in einem Platintiegel und glüht den Rückstand gelinde, wobei man mit einem Stückchen kohlen-sauren Ammoniaks das noch saure schwefelsaure Kalium und Natrium in neutrale Salze verwandelt. Der Rückstand enthält außer diesen beiden Salzen noch schwefelsaures Magnesium. Sein Gewicht wird bestimmt, darauf löst man ihn in Wasser, bestimmt den Gehalt an Schwefel-säure und Magnesia. Berechnet man dann nach der hier gefundenen Magnesia die Menge der damit ver-bundenen Schwefelsäure und zieht das Gewicht des schwefel-sauren Magnesiums von dem gefundenen Gewichte der schwefelsauren Salze ab, so findet man das Gewicht des schwefelsauren Kaliums und des schwefelsauren Natriums. Nachdem man von der Gesammtmenge der Schwefel-säure das Gewicht der mit Magnesia verbundenen Schwefelsäure abgezogen hat, hat man das Gewicht der mit Kali und Natron verbundenen Schwefelsäure. Nach dem Gewicht des schwefelsauren Kaliums und schwefelsauren Natriums und der bekannten Menge der damit verbundenen Schwefelsäure läßt sich der Ge-halt an Kali und Natron berechnen. Nennt man das Gewicht der beiden schwefelsauren Salze x , das Gewicht der darin enthaltenen Schwefelsäure (O_2) y , so findet man den Gehalt an schwefelsaurem Natrium nach der Formel:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{y - (x \cdot 0,4587)}{0,1047}$$

Der Rest ist schwefelsaures Kalium. Die Begrün-dung dieser Formel werden wir im Artikel Kalium angeben.

Bei der Analyse des Thons kann man auf die oben beschriebene Weise verfahren, da der Thon im Wesent-lichen ein durch verdünnte Säuren nicht zersetzbares

Silicat ist. Will man aber die Gruppierung der einzelnen Substanzen, die nähere Zusammensetzung des Thons (Sand, Feldspath, Thonsubstanz, Kalk) kennen lernen, so sucht man durch passende Behandlung mit Säuren und Alkalien die einzelnen Bestandtheile in große Gruppen zu zerlegen, die man dann entweder für sich weiter untersuchen, oder als solche in dem Resultat der Analyse auführen kann. Dies ist die sogenannte rationale Analyse. Dazu kommt noch die mechanische Analyse, durch welche mit Hilfe von Schlämverfahren die Bestandtheile des Thons ihrer Größe nach getrennt werden. Das Nähere über diese Methode findet man in dem Art. Thonwaarenfabrikation.

Analyse des künstlichen Aluminiums und seiner Legirungen nach Deville. Das im Handel vorkommende Aluminium und seine Legirungen können folgende Elemente enthalten:

Chlor,	Natrium,
Fluor,	Zink,
Silicium,	Kupfer,
Aluminium,	Silber.
Eisen,	

Chlor. Ein von seinen Schlacken nicht vollkommen getrenntes Aluminium kann Chlor enthalten. Um dieses zu bestimmen, löst man 1 bis 2 g des Metalls in Natronlösung, übersättigt schwach mit Salpetersäure, filtrirt und fällt das Chlor mit salpetersaurem Silber. Das Chlorsilber wird gewaschen, nach der Verbrennung des Filters gegläht und gewogen.

Fluor ist meistens nur in so geringer Menge zugegen, daß man sich mit seiner qualitativen Nachweisung begnügen muß. Das Metall wird in möglichst wenig Natronlauge gelöst, die Flüssigkeit mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß sie nur noch schwach alkalisch reagirt, und darauf, ohne die sich abscheidende Thonerde abzufiltriren, in einem Platintiegel zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird darauf mit etwas concentrirter Schwefelsäure vermischt und der Tiegel mit einer Glasplatte bedeckt, die man mit einem Netzgrund überzogen und in diesem einige kleine Stellen frei gemacht hat. Beim Erwärmen des Tiegels wird Fluorwasserstoffsäure frei, welche das Glas an den nicht mit Netzgrund bedeckten Stellen angreift und diese nach der Entfernung des Grundes matt erscheinen läßt.

Silicium. Das Metall wird in Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand in Salzsäure und siedendem Wasser aufgenommen, wobei ein Gemenge von Silicium, Siliciumoxydul und Kieselsäure zurückbleibt, welches man abfiltrirt. Das Filter bringt man in einen Platintiegel, befeuchtet es mit Ammoniak, trocknet und verbrennt es bei möglichst niedriger Temperatur. Das Siliciumoxydul wird dabei vollständig zu Kieselsäure oxydirt und man hat ein Gemenge von Silicium und Kieselsäure. Die letztere entfernt man durch Behandlung mit etwas verdünnter Flußsäure, wäscht das zurückbleibende Silicium und bestimmt dessen Gewicht. Da man dadurch die Menge der gebildeten Kieselsäure findet,

so hat man die nöthigen Daten, um den Siliciumgehalt zu berechnen.

Natrium. Die übrigen Bestandtheile werden in der von dem Silicium und der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt. Man fügt einen großen Ueberschuß von Salpetersäure hinzu, verdampft in einer Porcellanschale zur Trockne, um alle Metalle in salpetersaure Salze zu verwandeln. Der Rückstand wird in eine Platinschale gespült, auf dem Sandbade zur Trockne verdampft und so lange erhitzt, bis sich reichlich rothe Dämpfe aus der Masse entwickeln. Nach dem Erkalten befeuchtet man mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak und Aetzammoniak, darauf erwärmt man so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat A enthält alles Natrium als salpetersaures Salz, das Unlösliche B alles Aluminium, Eisen u. als Dryde.

Das Filtrat A wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk geprüft und, wenn dadurch ein Niederschlag entsteht, der oxalsaure Kalk abfiltrirt, der auf bekannte Weise in kohlenfauren oder schwefelfauren Kalk übergeführt und als solcher bestimmt wird. Die Gegenwart des Kalks ist nur möglich, wenn dem Metall flußspathhaltige Schlacken anhängen. Die vom Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft und bis 200 bis 300° erhitzt, um das salpetersaure Ammoniak zu zerlegen und fortzuschaffen. Es bleibt dann salpetersaures Natrium zurück, welches man mit etwas wässriger Oxalsäure vermischt, eintrocknet und glüht, um es in kohlenfaures Natrium überzuführen. Dieses wird in Wasser gelöst; sollte sich dabei etwas Kohle abscheiden, so beseitigt man sie durch Filtration und übersättigt die Lösung mit Salzsäure, worauf man wieder eintrocknet und das Natrium als Chlornatrium wägt.

Eisen und Aluminium. Der unlösliche Rückstand B wird in einem Platinschiffchen gegläht und in diesem, welches man, um eine Absorption von Wasser zu vermeiden, in ein verschlossenes Glasrohr schiebt, gewogen, nachdem man vorher das Gewicht des Schiffchens auf dieselbe Weise bestimmt hat. Das Schiffchen wird darauf in ein Porcellan- oder Platinrohr gebracht, ein Strom von reinem, trockenem Wasserstoffgas darüber geleitet und zum Glühen erhitzt. Wenn das Rohr stark glüht, läßt man statt des Wasserstoffs Chlorwasserstoffgas durch den Apparat gehen, wodurch das anfangs reducirte Eisen in Eisenchlorür verwandelt wird, welches sich in dem Gasstrom verflüchtigt, ohne daß die Thonerde durch das Salzsäuregas verändert wird. Am Ende der Operation, wenn das Rohr nicht mehr glüht, läßt man wieder Wasserstoffgas durchgehen und darin erkalten. Schließlich nimmt man das Platinschiffchen heraus, wägt von Neuem und findet durch die Differenz der Wägungen die Menge des Eisenoxyds, während der Rest Thonerde ist.

Nach den so gefundenen Gewichten des Eisenoxyds und der Thonerde berechnet man die Menge des Eisens und des Aluminiums.

Zink. Um das Zink vom Aluminium zu trennen, löst man in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak, fügt