

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 6.

Reduction der Eisenbromidlösung beim Kochen.

Von
L. L. de Koninck.

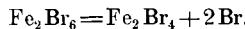
Das Eisenbromid besitzt in Lösung eine viel dunklere Farbe, als diejenige des Chlorids. In der Hoffnung, diese Thatsache bei der Titration von Eisen mittels einer Zinnlösung zu benutzen, liess ich eine titrierte Lösung von Eisenbromid und eine von Eisenchlorid darstellen, sowie entsprechende Lösungen von Zinnbromür bez. -chlorür.

Obgleich die Eisenlösungen durch Auflösen einer gleichen Menge Eisendrahtes (11,176 g zu 1 l) dargestellt worden waren, habe ich bei der Probe mit der Zinnchlorürlösung für 50 cc Eisenchlorid 20,10 cc, für 50 cc Eisenbromid aber nur 18,25 cc derselben Lösung, für die Reduction anwenden müssen d. i. etwa 10 Proc. Unterschied.

Etwas von der Eisenbromidlösung mit Ferricyankalium probirt, liess die Anwesenheit von Ferrosalz erkennen.

Da das Bromid durch Auflösen von Eisen in, mit überschüssigem Brom beladener Bromwasserstoffsäure dargestellt worden war, habe ich die Reduction einer spontanen Zersetzung beim Eindampfen zugeschrieben. Ein directer Versuch hat es bewiesen: in einige cc der Eisenlösung habe ich wieder überschüssiges Brom gelöst; die Lösung gab natürlich mit Ferricyankalium keine Eisenoxydulreaction mehr. Sobald das Brom durch Kochen entfernt wurde, bekam man aber diese Reaction von Neuem.

Eisenbromid zerlegt sich also beim Kochen seiner Lösung in Brom und Eisenbromür:



Diese Zersetzung ist für trockenes Eisenbromid bekannt; sie ist aber, so viel ich weiß, für die Lösung noch nicht beobachtet worden.

Die Reduction kann für die Analyse von Wichtigkeit sein, da man doch häufig Brom als Oxydationsmittel anwendet. Wenn die zu analysirende Probe eisenhaltig ist, wird wohl einfach durch Kochen oder Eindampfen der Lösung eine Reduction stattfinden.

Will man eine von überschüssigem Brom, sowie von Bromür freie Eisenbromidlösung

erhalten, so bleibt nur der Weg offen: man löst Eisen bei Anwesenheit von Brom im Überschuss und treibt diesen Überschuss, indem man Luft oder Kohlensäure durch die Lösung leitet, so lange, bis diese Gase mit Jodkalium und Stärkekleister getränktes Papier nicht mehr bläuen. Es ist aber dafür eine längere Zeit nötig; die Eisenbromidlösung hält die letzten Spuren Brom sehr hartnäckig. Um das zugesetzte Brom von der oben angegebenen Bromidlösung zu entfernen, habe ich mehrere Tage lang einen kräftigen Luftstrom durch diese Lösung leiten müssen.

Herstellung von Aluminium.

Von
L. Grabau.

Die Verwendung von Aluminium wird nur dann von Bedeutung werden können, wenn dasselbe billig und rein hergestellt werden kann. Der Reinigung des unrein erzeugten Aluminiums stehen so erhebliche technische Schwierigkeiten entgegen, dass eine Reinigung so gut wie unmöglich erscheint. Es ist daher von der allergrößten Wichtigkeit, die Erzeugung des Metalles so zu leiten, dass jede Verunreinigung von vornherein ausgeschlossen ist.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Aluminiumdarstellung und zwar bei allen den Gewinnungsverfahren, wo die Reduction einer geschmolzenen Aluminiumverbindung mit Reductionsmetallen (Natrium u. dgl.) geschieht, sind die Bedingungen der Reindarstellung unerfüllt geblieben.

Geschmolzene Aluminiumverbindungen, gleichgültig ob ein Flussmittel zugesetzt ist oder nicht, greifen in flüssigem Zustande alle feuerfesten Schmelzgefäße an und werden siliciumhaltig, sofern die Schmelzgefäße aus Scharmotte oder ähnlicher Masse bestehen; oder wenn die Schmelzgefäße aus Eisen bestehen, welches sich in der Schmelzhitze der Aluminiumverbindung oxydirt, so wird Eisen von der Schmelze aufgenommen.

Diese Verunreinigungen werden bei dem Reductionsprozesse als Silicium, Eisen u. dgl.

reducirt und wandern dann unmittelbar in das Aluminium.

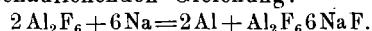
Wesentlich anders gestaltet sich aber die Sache, wenn eine Aluminiumverbindung zur Darstellung des Aluminiums mit Vortheil verwendet werden kann, welche unschmelzbar ist wie z. B. das Fluoraluminium. Da Fluoraluminium also während der für die Einleitung der späteren Reaction erforderlichen Erwärmung seinen festen Aggregatzustand behält, so kann dasselbe in jedem feuerfesten Material oder in Metallgefassen ohne Gefahr einer Verunreinigung durch das Gefässmaterial genügend erhitzt werden. Dagegen schmilzt Kryolith bei Rothglut und zerstört jedes feuerfeste Material in kürzester Zeit.

Die Bedingungen der Gewinnung von reinem Aluminium sind somit erfüllbar durch die Anwendung des unschmelzbaren Fluoraluminiums, welches ohne Gefahr der Verunreinigung in feuerfesten oder Metallgefassen erhitzt werden kann.

Ferner bedingt die Aluminiumdarstellung, wenn dieselbe vortheilhafte Ausbeute ergeben soll, dass das gebildete Aluminium sich nach der Reduction zu einem einzigen Regulus sammelt. Zu diesem Zweck arbeiten alle bis jetzt bekannten Verfahren mit Flussmitteln. Es ist aber bereits hervorgehoben, dass geschmolzene Stoffe, also auch geschmolzene Flussmittel, schwer vor Verunreinigung geschützt werden können, indem eine geschmolzene Masse benetzende Eigenschaften besitzt, und dass dann auf diese unreine, geschmolzene Masse das reducirende Alkalimetall einwirkt und fremde Reductionsproducte in das Aluminium einführt. Die Vermeidung aller Flussmittel bei der Gewinnung von Aluminium ist deswegen von ganz erheblicher Bedeutung, sofern es auf Reindarstellung ankommt und ferner ist die Vermeidung von Flussmitteln in ökonomischer Hinsicht von Werth, da ohne Flussmittel viel weniger Material erwärmt zu werden braucht, ausserdem die Anschaffungskosten der Flussmittel, die selbstverständlich ebenfalls in völliger Reinheit zu beschaffen sind, fortfallen.

Durch folgendes Verfahren wird es nun ermöglicht, dass die Reduction von Fluoraluminium mittels Natrium sich vollzieht, ohne dass die Reductionsgefässe durch die gebildeten Aluminiumnatriumfluoride oder durch das flüssige Aluminium angegriffen werden. Man wählt zweckmässig die Mengenverhältnisse des Fluoraluminiums und des Natriums derart, dass nach der Reaction das leichtflüssigste Salz ($\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaF}$) vorhanden ist. Diese Mengenverhältnisse er-

geben sich aus der folgenden, diesen Vorgang veranschaulichenden Gleichung:



Bei diesem Mischungsverhältniss muss das Fluoraluminium auf etwa 600° vorgewärmt werden, damit, wenn dasselbe auf geschmolzenes Natrium geschüttet wird, die Reaction ohne weitere Erwärmung eintritt. Da das Fluoraluminium bei der Temperatur, bis zu welcher es vorgewärmt wurde, pulverförmig bleibt, so wird es das geschmolzene Natrium bedeckt halten, und unter seinem Schutz die Reaction von unten nach oben fortschreiten, was bezüglich der Ausbeute von grossem Vortheil ist, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, geschmolzene Aluminiumverbindungen auf Natrium zu schütten, wobei das leichtere Alkalimetall bekanntlich an die Oberfläche tritt und theilweise verbrennt. Ist das Natrium im ungeschmolzenen Zustande in das Reductionsgefäß gebracht, so muss die Erwärmung des Fluoraluminiums eine entsprechend höhere sein und etwa 700° betragen.

Zur Ausübung des Verfahrens muss das Reductionsgefäß gekühlt werden, um das bei der Reduction entstehende Fluoraluminiumnatrium an der Innenwand des Gefäßes zum Erstarren zu bringen, zur Bildung eines festen Futters, welches die Gefäßwandung vor der Berührung mit der Schmelze und den geschmolzenen Metallen schützt, und welches Futter in keinem Falle weder von der Schmelze noch von dem Aluminium zerstört werden kann.

Ofen *A* (Fig. 63) mit Feuerungsanlage *B* und Schornstein *C* dient zum Erhitzen der mit Scharmette umkleideten eisernen Gefässe *D* und *E*. Gefäß *D* dient zum Erhitzen des Fluoraluminiums und ist unten mit einem Schieber verschlossen. Gefäß *E* dient zum Schmelzen des Natriums und kann durch den Hahn *h* entleert werden. Das gekühlte Reductionsgefäß *F* ist mit Rohrleitungen *r* und *r'* zum Ein- und Austritt des Kühlwassers versehen.

Durch Heizung auf dem Rost *B* werden die Retorten *D* und *E* auf Dunkelrothglut gebracht. Darauf wird *D* mit der erforderlichen Menge Fluoraluminium gefüllt. Nachdem das Fluoraluminium auf Dunkelrothglut erwärmt ist, was man an dem anfangenden Entweichen weisser Dämpfe erkennt, wird die entsprechende Menge Natrium in das Gefäß *E* gebracht. Dasselbe schmilzt sehr rasch, wird dann sofort durch Öffnen des Hahnes *h* in das Reductionsgefäß *F* abgelassen. Nun wird der Schieber geöffnet, sämmtliches Fluoraluminium fällt dann mit einem Male auf das Natrium und die Reaction

beginnt. Da das Fluoraluminium nicht geschmolzen, sondern pulverförmig das Natrium bedeckt, so bleibt letzteres bis zum Schluss der Reaction bedeckt. Auf diese Weise gelingt es über 90 Proc. des angewendeten Natriums für die Reaction nutzbar zu machen.

Durch die Reaction entsteht eine sehr hohe Hitze, und da die Mengenverhältnisse zwischen Natrium und Fluoraluminium so

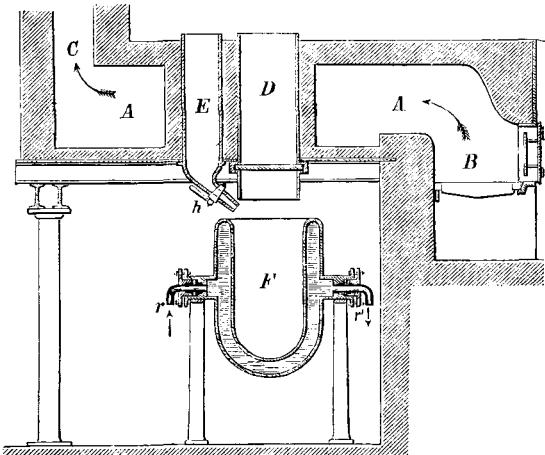


Fig. 63.

gewählt worden sind, dass nach der Reaction Kryolith entsteht, welcher bei Rothglut schon schmelzbar ist, so wird der ganze Inhalt dünnflüssig, erstarrt theilweise an den gekühlten Wandungen zu einer fingerdicken, die Wärme schlecht leitenden Kruste, welche weder von dem flüssigen Kryolith noch von dem Aluminium angegriffen werden kann und ermöglicht wegen der Dünnglüssigkeit des Inhalts das Ansammeln des Aluminiums zu einem Regulus ohne Anwendung von Flussmitteln. Nach erfolgter Reaction, welche bei dem oben angegebenen Mischungsverhältniss nur wenige Secunden dauert, und nachdem man das Reductionsgefäß zum raschen Absetzen des Aluminiums etwas hin- und hergeschüttet hat, wird das Gefäß gekippt und in ein gekühltes Gefäß entleert. Die in dem Gefäß F gebildete Kryolithkruste bleibt sitzen und der Apparat ist wieder für eine neue Reduction benutzbar¹⁾.

¹⁾ Vgl. d. Z. S. *19, 39, 72 u. 135; d. Red.

A m m o n i n.

Von

Dr. R. Frühling.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium von Dr. R. Frühling und Dr. Julius Schulz, Braunschweig.

Seit einiger Zeit finden sich in den Schaufenstern, nameutlich der geringeren Materialwaaren-Läden, kleine, viereckige, sorgfältig verklebte Papierpäckchen mit der Aufschrift „Ammonin“. Der unter diesem gekünstelten Namen angebotene Stoff soll „zur leichten, schnellen und gründlichen Reinigung weisser und farbiger Wäsche, von Kleidungsstücken aller Stoffe, Holz, Glas, Porzellan und Metallgegenständen“, sowie der „schmutzigsten Hände“ dienen und verspricht „ohne jeden Angriff“ der Wäsche wie der Hände „50 Proc. Seifenersparniss“. Der Name des Fabrikanten findet sich bezeichnender Weise nicht angegeben, dagegen fehlt dem bunten Aufdruck der Päckchen weder eine „Schutzmarke“, noch die billige Warnung: „Unter gesetzlichem Schutz“. Die Sache erscheint verlockend und nach eingezogenen Erkundigungen haben die angepriesenen Vortheile dieses Waschmittels in der That und gerade bei den ärmeren Hausfrauen, welche zumeist auf ein sparsames Wirthschaften angewiesen sind, ihre Wirkung leider nicht verfehlt.

Ein solches Päckchen „Ammonin“ enthält, wenn frisch gekauft, 100 g eines grauweissen, geruchlosen, trockenen und lockeren Pulvers, dessen Gewicht beim längern Aufbewahren sich allmählich vermehrt, während gleichzeitig das Pulver zusammenballt und nach und nach erhärtet. In Wasser nur wenig löslich, entwickelt es, mit verdünnten Säuren übergossen, neben einer geringen Menge Schwefelwasserstoffgas, reichlich Kohlensäure, — der grösste Theil indessen bleibt auch hierbei ungelöst als ein grauer, rauh sich anführender Bodensatz zurück, welcher sich unter dem Mikroskop als aus scharfkantigen, splitterigen Mineraltrümmern bestehend ausweist.

Die chemische Analyse des lufttrocknen Pulvers ergab:

20,4	Proc. kohlensäures Natrium,	
64,4	- kieselsäures Calcium,	$\left\{ \begin{array}{l} 23,62 \text{ SiO}_2, \\ 34,98 \text{ CaO}, \\ 5,80 \text{ Al}_2\text{O}_3, \end{array} \right.$
	und kieselsaure Thonerde,	
1,4	- phosphorsäures Calcium,	
13,8	- Wasser und geringe Mengen Schwefelcalcium und Schwefeleisen.	

Einfacher noch lässt sich die Zusammensetzung des „Ammonins“ ausdrücken,