

für salzhaltige Flüssigkeit in Verbindung mit mehreren durch Kohlen gefeuerten, überbauten Flammrohrpfannen, welche den Heizdampf von etwa 0,3 At. Überdruck liefern. Die beiden Körper für sich, mit Übersteigern, Vorwärmer und Luftpumpe beanspruchen ein Gebäude von 90 qm Grundfläche. Die Heizfläche des Zweikörperapparats beträgt 215 qm. Für die Flammrohrpfannen ist die Heizfläche reichlich zu 280 qm angenommen. Die Leistung dieser Anlage ist auf täglich 110000 k Wasserverdampfung bei 16 stündiger Kochdauer geschätzt. Die Gesamtwirkung des Heizmaterials ist dreifach.

Neuere Verdampfapparate von Yargan, Greiner u. A., welche in der Zuckerfabrikation versuchsweise eingeführt sind auf Grund des Berieselungsprincips, sollen die Vortheile bezüglich Kohlenersparniss, Vermehrung der Leistung der Heizfläche und Ausnutzung des Wärmegefälles noch erhöhen.

Über die Bildung von Schwefelaluminium.

Von

Alfred H. Bucherer.

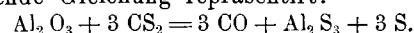
Der immer mehr zunehmende Verbrauch von Aluminium macht die Frage zeitgemäß, ob das jetzt zur Darstellung des werthvollen Metalles angewandte Verfahren sich auf die Dauer behaupten kann, oder ob ein rein chemisches Verfahren an seine Stelle treten kann. Das Ausgangsmaterial, aus dem Aluminium jetzt fabrikmäßig dargestellt wird, ist das Oxyd. Dasselbe wird bekanntlich elektrolytisch reducirt, in der Weise, dass Thonerde in einem geschmolzenen Bade von Kryolith gelöst und von dem elektrischen Strome zersetzt wird. Zur Klärung der ökonomischen Seite dieses Verfahrens ist es vortheilhaft, die zur Darstellung von 1 k Aluminium theoretisch erforderliche Energie mit der praktisch verwandten zu vergleichen.

Die Darstellung von 1 k Aluminium nach Cowles erfordert nach Messungen des Verf. bei Anwendung eines Stromes von etwa 3000 Ampères 44,5 elektrische Stunden-Pferdekraft. Da nun eine Stunden-Pferdekraft 636,8 W. E. gleichkommt, so erfordert also die Herstellung von 1 k Aluminium einen Energieaufwand entsprechend 28337 W. E. Hierzu müssen 10 Proc. addirt werden für den bei der Umwandlung von mechanischer in elektrische Energie durchschnittlich stattfindenden Verlust, somit zusammen

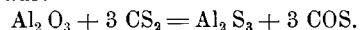
31000 W. E. Nun wird bei der Oxydation von 1 k Aluminium zu Al_2O_3 eine Wärmemenge von 7260 W. E. frei; dieselbe Energie muss natürlich zur Spaltung von Aluminiumoxyd in Metall und Sauerstoff angewandt werden. Da aber die Verbrennung der positiven Kohlenelektrode Energie dem Bade zuführt, so muss der Betrag der so entwickelten Wärme von den 7260 W. E. abgezogen werden, so dass 5630 W. E. übrig bleiben. Hieraus geht hervor, dass nur $5630 : 28337 = \frac{1}{5}$ der gesammten elektrischen Energie zu chemischer, d. h. elektrolytischer Arbeit verwandt werden; $\frac{4}{5}$ werden in Form von Wärme ausgestrahlt. Nimmt man ferner an, dass die elektrische Energie von einer durch Dampfkraft getriebenen Dynamo geliefert wurde und dass nur 7 Proc. der potenziellen Energie der Kohle durchschnittlich in mechanische Energie übergeföhrt wird, so ist es einleuchtend, wie kostspielig die Benutzung von Elektricität sein muss, wenn metallurgische Reductionen in feuerflüssigem Bade vorgenommen werden, und die Frage erscheint wichtig, ob eine ökonomische Darstellung von Aluminium auf dem chemischen Wege nicht doch noch möglich ist.

Das alte, von Deville entwickelte Aluminiumverfahren, welches bekanntlich in der Zersetzung von Natriumaluminiumchlorid durch Natrium bestand, kann sich nicht mehr neben dem jetzt angewandten elektrolytischen Verfahren halten, hauptsächlich wegen der Herstellungskosten von Aluminiumchlorid. Dass sich dies in Zukunft ändern könnte, lässt sich nicht annehmen.

Im Winter 1890 gelang es mir, Schwefelaluminium zu electrolysiren. Ohne aber auf diese elektrometallurgische Arbeit hier einzugehen, will ich eine von mir erfundene Methode der Darstellung von Schwefelaluminium beschreiben. Von allen vorgeschlagenen Methoden zur Bildung dieser Verbindung wird nur die des Überleitens von Schwefelkohlenstoffdämpfen über hellroth glühendes Oxyd als erfolgreich allgemein anerkannt. Letztere Reaction wird durch folgende Gleichung repräsentirt:

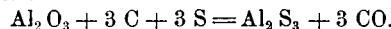


J. W. Richards stellt in seinem umfangreichen Werke über Aluminium die Gleichung auf:

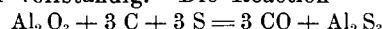


Richards übersieht aber die Thatsache, dass Kohlenstoffoxydsulfid sich schon bei Rothglut zersetzt, während die Bildung von Schwefelaluminium erst bei heller Rothglut vor sich geht. Allerdings vereinigen sich Kohlenoxyd und Schwefel im weniger heissen

Theil des Apparates unter Bildung von Oxy-sulfid. Das hat aber mit der eigentlichen Reaction nichts zu thun. Ich bemerkte, dass beim Überleiten von Schwefelkohlenstoff über weissglühende Thonerde sich der Überschuss des Schwefelkohlenstoffs fast gänzlich in Kohle und Schwefel zersetze. Dabei zeigte die Analyse, dass die Bildung von Al_2S_3 bei dieser Temperatur am energischsten vor sich ging. Was lag nun näher, als den Schluss zu ziehen, dass bei Weissglut Kohle und Schwefel auf Thonerde unter Bildung von Schwefelaluminium einwirken würden:



Der Versuch zeigte die Berechtigung dieser Annahme. Eine Thonretorte von halbkreisförmigem Querschnitt von 0,6 m Länge und 0,3 m Breite wurde mit einer Mischung von Thonerde und gepulverter Holzkohle beschickt, so dass die Mischung den Boden der Retorte etwa 25 mm bedeckte. Die Retorte hatte eine fast 4 cm weite, kreisrunde Öffnung an einem Ende, in welche eine 0,6 m lange, aufwärts geneigte Thonröhre gut eingepasst war. Diese Thonröhre diente zum Einlassen des Schwefels und zum Auslassen der sich bildenden Gase. Die Retorte wurde durch Ölgasfeuerung auf Weissglut gebracht und dann in Zeitabschnitten von $\frac{1}{2}$ Stunde Schwefel eingeschoben, so dass der Schwefel immer in geringem Überschuss in der Retorte zugegen war. Die Rohrmündung wurde mit Lehm soweit geschlossen, dass die Gase unter geringem Druck ausströmen kounten. Der stets im Überschuss vorhandene Schwefeldampf verhinderte die sonst üble Wirkung eines Überschusses von Kohlenoxyd, denn bei einer so endothermischen Reaction, wie die der Bildung von Schwefelaluminium, muss man das Gesetz der Massenwirkung sehr wohl berücksichtigen. Bei starkem Schwefelzusatz steigen die Dämpfe in die Thonröhre, condensiren sich da und tröpfeln continuirlich in die Retorte zurück. Wegen der Gefahr zu grosser Abkühlung muss ein zu grosser Überschuss an Schwefel vermieden werden. Bei genügend lange fortgesetzter Operation ist die Umwandlung in Sulfid vollständig. Die Reaction



weist eine Wärmeabsorption von etwa 180500 W. E. auf, die bisher am meisten endothermische Reaction, welche beobachtet worden ist. Richards, in seiner Bemühung theoretisch zu begründen, dass obige Reaction wahrscheinlich nicht stattfinden würde, führt an, dass die Reaction mit Schwefelkohlenstoff nur deshalb stattfände, weil

bei der stattfindenden Zersetzung von 1 Mol. CS_2 52000 W. E. frei würden, nämlich diejenige Wärmemenge, die bei der Bildung von 1 Mol. absorbirt werde. Richards bedenkt aber nicht, dass die frei werdende Wärme in diesem Falle nicht in anderer Weise wirken kann als von aussen zugeführte Wärme; sie dient zur Temperaturerhöhung. Allerdings befördert der Schwefelkohlenstoff die Reaction dadurch, dass der Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs im Momente der Einwirkung auf die Thonerde sich in atomischem Zustande befindet. Ob dies auch für den Schwefel gilt, ist zweifelhaft, denn bei Weissglut ist anzunehmen, dass der Schwefeldampf überhaupt nur in Atomen zugegen sein kann. (Vgl. S. 494.)

Diese Herstellung von Schwefelaluminium lässt sich in grossem Maassstabe billig bewerkstelligen. Bei Wiedergewinnung des Schwefels rechne ich die Herstellungskosten von Schwefelaluminium für 1 k Aluminium auf 0,15 M. Ich will noch erwähnen, dass die Elektrolyse von geschmolzenem Schwefelaluminium einen elektrischen Ofen zulässig macht, bei dem die Wärmestrahlung viel geringer ist als bei dem jetzt angewandten Verfahren. Die Bildungswärme von Sulfid ist nur ein Drittel von der des Oxyds, was schon auf eine verhältnissmässig leichtere Reduction hindeutet. Darüber kann wohl kein Zweifel sein, dass die Auffindung einer Methode zur chemischen Reduction von Schwefelaluminium von grösster Bedeutung für die Industrie sein würde. Obwohl Eisen Aluminiumsulfid unter Bildung von Schwefeleisen und Ferroaluminium reducirt, so hat sich das Product doch bisher wegen des unvermeidlichen Schwefelgehalts nicht als brauchbar erwiesen.

La Salle, Ills.

Über die Flüchtigkeit der Kieselsäure.

(Aus dem „Chemischen Laboratorium für Thonerde von Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer“.)

Von

E. Cramer.

Es ist die Kieselsäure lange für durchaus feuerbeständig und dabei unflüchtig gehalten worden, ja man hat sie sogar als den Hauptrepräsentanten der Körper von dieser Eigenschaft bezeichnet.

Nun aber haben Marcket, Stromeier und Clarke¹⁾ erkannt, dass dieselbe im

¹⁾ Gmelius, Handb. Band 2, S. 341 (4. Aufl.).