

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Rhein und Rheinfluss bei Schaffhausen

Freuler, Hermann

Schaffhausen, 1888

VII. Gutachten über die Darstellung des Aluminiums nach dem Verfahren von Dr. Ed. Kleiner-Fierz in Zürich [...]

[urn:nbn:de:bsz:31-244447](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-244447)

VII.

Gutachten über die Darstellung des Aluminiums nach dem Verfahren von Dr. Ed. Kleiner-Fierz in Zürich. Von Dr. phil. Berthold Schudel¹⁸⁹⁷.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, das Verfahren für Aluminium-Darstellung von Kleiner-Fierz vorwiegend vom chemischen Gesichtspunkte aus in sachlicher Weise zu beurtheilen. Es folgt zunächst eine vollinhaltliche Wiedergabe desjenigen Theiles vom deutschen Patent, welcher mehr die chemische Seite des Verfahrens bespricht; über die technische Einrichtung giebt die der Patentschrift selbst beigegebene Beschreibung und Zeichnung Aufschluß.

„Verfahren und Apparat zur Herstellung von Aluminium oder anderen Leichtmetallen aus ihren Doppelfluorverbindungen mit Hülfe des elektrischen Lichtbogens.“

Patentansprüche: 1) Das Verfahren zur Herstellung von metallischem Aluminium oder anderen Leichtmetallen aus Doppelfluorverbindungen dieser Metalle und einem Alkali in der Weise, daß die Zerzeugung der Masse direkt durch den elektrischen Lichtbogen zwischen den in der pulverisirten Masse eingebetteten Elektroden erfolgt, wobei sich das Leichtmetall an der negativen Elektrode abscheidet und das Doppelfluorkali des Rohmaterials aus der Behälterauskleidung regenerirt wird.“

2) Zur Ausführung des mit 1 bezeichneten Verfahrens benützt Kleiner-Fierz einen Behälter, dessen Wände mit Baugit oder Thon gefüttert sind. Durch den Boden des Behälters geht die negative Elektrode, welche vertikal verstellbar ist, während die positive in senk-

rechter Richtung zur ersteren durch eine besondere, im deutschen Patent beschriebene Vorrichtung auf und ab bewegt werden kann.

Beschreibung: „Diese Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Aluminium und anderen Leichtmetallen aus Doppel-fluoriden des bezüglichen Metalles und eines Alkali durch elektrischen Strom. Zur Herstellung speziell von Aluminium wird bei dem näher zu beschreibenden Verfahren eine Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium, und zwar entweder als der natürliche Kryolith oder als „der hergestellte im Handel vorkommende Stoff“ angewandt. Die Verbindung der Masse mit Chloriden von Alkali wird dabei ausdrücklich vermieden, da es nicht darauf ankommt, das Bad zu einem bessern elektrischen Leiter zu machen, vielmehr in dem Bade einen gewissen Widerstand aufrecht zu erhalten, der für den Erfolg des Verfahrens wesentlich ist. Eine äußere Erhitzung des Gefäßes, um die Masse in demselben flüssig zu erhalten, findet nicht statt. Die Zerzeugung wird durch den zwischen den Elektroden entstehenden Lichtbogen bewirkt, der die Masse schmilzt; eine Trennung der Elektrode durch eine Scheidewand wird nicht vorgenommen, ebensowenig wie nach den chemischen Vorgängen Vorkehrungen zur Abführung des Fluors getroffen zu werden brauchen. In gleicher Weise wird die Anwendung von Aluminiumsilicat oder eines Silicium enthaltenden Stoffes als Fluxmittel oder zur Bekleidung der Anode vermieden. Das nach dem Verfahren hergestellte Aluminium oder anderes Leichtmetall sammelt sich in metallischen Kügelchen um die negative Elektrode an dem Boden des Bades, wodurch vermieden wird, daß sich das freiwerdende Fluor mit dem Aluminium *ic.* wieder verbindet. Die Behandlung der Doppelverbindung geschieht in einem Behälter, der zweckmäßig mit Baugit oder Thon ausgefüttert ist, und in welchem die Kohlenelektroden (die negative durch den Boden) derart einmünden, daß der Lichtbogen im Inneren des Behälters entsteht. Die Elektroden sind durch Regulirvorrichtungen mit einer Dynamo- oder anderen Elektrizitätsquelle verbunden; eine bestimmte Intensität und Quantität des Stromes ist für den Erfolg des Verfahrens wesentlich. Die zur Darstellung des Aluminiums in Anwendung kommende Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium muß frei von Eisen, Schwefel u. a. bekannten, das Verfahren beeinträchtigenden Substanzen sein. Das getrocknete und calcinirte Material wird bis etwa auf Sandfeinheit gemahlen und in dem

Kasten um die Elektroden herumgezackt. Nach Einschaltung des Stroms erhitzt sich die Masse allmählig und schmilzt endlich um den Lichtbogen herum, wobei eine Zersetzung der Doppelfluorverbindung in eine Abscheidung von metallischem Aluminium an der negativen Elektrode eintritt, während eine Doppelfluorverbindung von Natrium in der Masse verbleibt. Nach Ausschalten des elektrischen Stromes läßt man die Masse erkalten, zerkleinert sie und schneidet das metallische Aluminium ab, während das verbleibende Nebenprodukt in den Handel gebracht oder wiederum in eine Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium durch Schmelzen mit Baugit oder reiner Thonerde verwandelt werden kann.

„Wird Baugit oder Thon als Ausfütterung für den Behälter angewandt, so wird eine gewisse Menge der zur Bildung einer Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium nothwendigen Thonerde durch das vorhandene freie Fluor aufgenommen, so daß auf diese Weise die erforderliche Masse wiedergebildet wird, die ihrerseits zersetzt wird und metallisches Aluminium ergibt.“

Laut Patentschrift gewinnt Kleiner-Fierz Aluminium durch Zerlegung einer Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium mittels des elektrischen Lichtbogens. Es soll zu dem Zwecke der natürlichen Kryolith oder der „hergestellte, im Handel vorkommende Stoff“, verwendet werden. Was der vage Begriff „Stoff“ für ein Material bezeichne, läßt sich aus der Patentschrift nicht ersehen. Es kann nicht wohl angenommen werden, daß damit künstlich hergestellter Kryolith gemeint sei, da derselbe schon seines Preises wegen ein viel zu theures Material wäre für eine rationelle Aluminiumgewinnung, wie sie der Großbetrieb verlangt. Es giebt wohl noch einige andere Doppelfluorsalze von Aluminium mit Natrium, von diesen läßt sich jedoch das Gleiche einwenden, was vom künstlichen Kryolith. Es käme somit hauptsächlich der natürliche Kryolith als elektrolytische Zersetzungsmasse beim Prozeß Kleiner-Fierz in Betracht, wie dies übrigens auch in einem Vortrag des Hrn. Dr. Amsler über Aluminium (gehalten im Schaffhauser Gewerbeverein am 14. Februar 1887) bemerkt wird. Soll aus dem grönländischen Mineral ein reines, hauptsächlich eisen- und siliciumfreies Aluminium sich erzeugen lassen, zwei Bedingungen, welche für den Werth des betreffenden Metalls sehr von Belang sind, so muß der natürliche Kryolith vor seiner Verwendung unbedingt einem

Reinigungsprozeß unterworfen werden. Der Kryolith ist in seiner Zusammensetzung durchaus nicht eine so einheitliche Masse, wie man vielleicht zum vornherein anzunehmen geneigt wäre¹⁹⁸). Er besteht wohl der Hauptsache nach aus Aluminium-Natriumfluorid, enthält aber nebenbei eine Menge fremder Körper als Verunreinigungen, die im Handelsprodukt bis 20% ausmachen können. Derartige Beimischungen sind z. B. Kieselsäure, Schwefelkies, Kupferkies, Schwefelblei, Eisenpath, Kalkpath etc. Viele dieser Verbindungen können, wenn vielleicht auch nur theilweise, durch den elektrischen Prozeß ebenso zerlegt werden, wie der Hauptbestandtheil des Kryolith, das Aluminium-Natriumfluorid, einerseits in den metallischen, andererseits in den nichtmetallischen Theil. Der metallische Theil, wie z. B. das aus dem Schwefelkies, respektive Eisenpath herrührende Eisen, wird sich am selben Pol wie das Aluminium ausscheiden und mit letzterem Legirungen bilden. Das Aluminium hat auch die Eigenschaft aus Silicaten — beide sind natürlich im Schmelzzustande — Silicium abzuscheiden und sich mit letzterem in allen Verhältnissen zu legieren. Aus diesen Gründen wäre bei Anwendung von rohem Kryolith zur Elektrolyse ein Silicium und eisenhaltiges Produkt zu erwarten. Es kann hier wohl der Einwand entgegengestellt werden, daß Silicium, Eisen etc. in die Schlacke übergehen. Größtentheils wird dies sicherlich der Fall sein, andererseits braucht es aber auch nur minimale Mengen jener Elemente, um das Aluminium brüchig zu machen, überhaupt den Werth desselben bedeutend herabzusetzen. Kleiner-Fierz behauptet (laut Vortrag des Herrn Amöler) daß sich nach seinem Verfahren ein Metall abscheide, welches keinen Gehalt an Eisen und Silicium aufweise. Nach den soeben angeführten Thatsachen, wie aus der folgenden Beurtheilung des Patentes klingen jedoch jene Behauptungen höchst unwahrscheinlich. Es sei dem beigefügt, daß es bis jetzt der Industrie nicht gelungen ist, ein derartiges Fabrikat herzustellen. Bezüglich der Reinheit des zur Elektrolyse verwendeten Materiales wird in der Patentbeschreibung Kleiner-Fierz einzig bemerkt, daß die „zur Darstellung von Aluminium in Verwendung kommende Fluor-doppelverbindung von Aluminium und Natrium frei sein muß von Eisen, Schwefel und andern bekannten, das Verfahren beeinträchtigenden Substanzen.“

Sollte vielleicht durch Calcination, wie sie in der Patentschrift erwähnt wird, eine Reinigung des Kryolith von seinen fremden Beimischungen erzielt werden? Calcination ist ein Trocken oder Glühprozeß, durch den Wasser, wenn das zu calcinirende Material überhaupt welches enthält, entfernt wird und andererseits manche Verbindungen gespalten werden können, so, daß ein Theil der Spaltungsproducte in Gasform weggeht. Der Kryolith wird durch Calcination sicher nicht derart verändert, daß er die für elektrolytische Aluminiumabscheidung wünschenswerthe Reinheit erlangt. Selbst angenommen, daß die beigemengten Sulfide der Schwermetalle sich beim Glühen größtentheils zersetzen und der Schwefel auf diese Weise sich entfernen läßt, so werden doch die betreffenden Metalle in Oxyde, die Erdalkalien, wie Calcium, in Sulfide übergeführt neben Silicaten in der Masse verbleiben. Der calcinirte Kryolith enthält also immer noch alle jene fremden Beimischungen, welche das elektrolytische Verfahren sehr beeinträchtigen¹⁹⁸). Die vorgeführten Thatfachen beweisen deutlich, wie nothwendig es ist, das grönländische Mineral vor seiner Verwendung zur Aluminiumgewinnung, insofern das abgechiedene Metall weder Silicium, noch Eisen, noch andere schädliche Beimischungen enthalten darf, einem Reinigungsprozeß zu unterwerfen. Eine geeignete, für industrielle Zwecke brauchbare Reinigungsmethode ausfindig zu machen, dürfte aber mit großen Schwierigkeiten und pekuniären Opfern verknüpft sein. Kleiner-Fierz übergeht in seiner Patentschrift diesen Punkt vollständig.

So viel über den Kryolith als Zeretzungsmaße für die Elektrolyse. Später soll das grönländische Mineral noch als Handelsprodukt wie auf seine Verwerthung in anderen Industriezweigen besprochen werden.

Ein zweiter, wichtiger Bestandtheil des elektrischen Bades beim Verfahren Kleiner-Fierz ist der Bauxit, an Stelle dessen auch Thonerde verwendet werden kann! Bauxit ist ein sehr verbreitetes Mineral, welches sich den Hauptmengen nach aus Thonerde, Eisenoxid, Wasser und Kieselsäure zusammensetzt. Durch die geschmolzene Kryolithmasse löst jedenfalls ein Theil des Bauxit, mit welchem die Wände des Behälters ausgefüttert sind, im Bade sich auf, wodurch letzterem Kieselsäure und Eisen zugeführt wird. Von einer vorhergehenden Reinigung des Bauxit ist im Patent nichts angegeben. An

Stelle von Bauxit kann, wie schon erwähnt, auch Thon in Anwendung kommen. Die gewöhnlichen Thonarten enthalten ebenfalls alle, außer anderen Beimischungen, neben Kieselsäure auch Eisen, bieten somit ähnliche Uebelstände wie der Bauxit. Sollte Bauxit oder Thon durch Kaolin, also reines Aluminiumsilicat, ersetzt werden, so gelangt viel Silicium in die Zeretzungsmaße. Trotzdem die Patentschrift ausdrücklich bemerkt, daß siliziumhaltige „Flußmittel“ vermieden werden sollen, berücksichtigt sie die eben erwähnten Thatsachen gar nicht.

Gehen wir nun zur Besprechung des elektrolytischen Bades über. Als Wanne für die Zeretzungsmaße dient ein Behälter; der Boden des Behälters ist durchbrochen von der negativen Elektrode, welche in senkrechter Richtung verstellbar sein soll. Ob sich diese Vorrichtung bewährt, ist sehr in Zweifel zu ziehen. Abgesehen davon, daß es schwer halten wird, die Dichtung des Behälters rings um die Oeffnung, in welcher die Elektrode aufsteigt, zu sichern, ist es sehr fraglich, ob nicht durch Einwirkung des heißen, flüssigen Kryoliths, die Elektrode derartige Deformationen erleidet, daß ein Hin- und Herschieben derselben im Sinne der Patentbeschreibung unmöglich wird. Die Zeretzungsmaße besteht aus „natürlichem Kryolith oder aus dem im Handel vorkommenden Stoff.“ Die Wände des Behälters sind mit Bauxit oder Thon gefüttert. Durch den elektrischen Lichtbogen, welcher zwischen den einander senkrecht gegenüber gestellten Elektroden entsteht, wird der Kryolith geschmolzen und es findet in Folge der hohen Temperatur und der elektrischen Wirkung des Stromes eine Zerlegung des Fluordoppelsalzes statt, so, daß am negativen Pol das Aluminium, am positiven das Fluor sich abscheidet. Das Metall soll sich, laut Patent am Boden des Bades um die negative Elektrode ansammeln. Diese Behauptung läßt sich zum Vornherein sehr anzweifeln und zwar aus folgenden Gründen. Das spez. Gewicht des Kryolith beträgt 2,9—3,0, dasjenige des Aluminiums 2,57. Es ist nicht anzunehmen, daß beide Körper im geschmolzenen Zustande ihre spezifische Dichte bedeutend ändern. Der große Unterschied, welcher zwischen dem spez. Gewicht des Kryolith und demjenigen des Aluminium besteht, macht die Vermuthung sehr wahrscheinlich, daß letzteres in der Zeretzungsmaße nicht unter sinkt, sondern im Gegentheil oben auf schwimmt.

Löffler, welcher an Stelle von Aluminium-Natriumfluorid einfach Aluminiumfluorid elektrolysiert (das betreffende Verfahren wird später besprochen), giebt in seinem Patent auch an, daß das elektrolytisch abgechiedene Metall an der Oberfläche des Bades sich sammle. Das spez. Gewicht des Aluminiumfluorid ist aber 3,0 somit gleich demjenigen des Kryolith.

Entsprechend der Metallauscheidung am negativen Pol findet am positiven eine Fluorverbindung statt. Das Fluor soll, nach der Patentschrift, durch Bauzit, resp. Thon, mit welchem die Behälterwände ausgekleidet sind, gebunden werden. Es fragt sich nun zunächst, welche Möglichkeit ist vorhanden, daß das gasförmige Fluor zum Bauzit oder Thon gelangen kann, um eine Verbindung einzugehen. Am wahrscheinlichsten läßt sich die Frage dahin beantworten, daß ein Theil des Bauzit durch Vermittlung von bei der Elektrolyse ausgeschiedenem Fluornatrium, im Bade in Lösung geht und so dem freien Fluor die Möglichkeit bietet, ein neues Aluminium-Natriumdoppelsalz zu bilden. Durch eine derartige Lösung von Bauzit oder Thon würde der ohnehin schon unreinen Kryolithmasse noch Silicium und Eisen zugeführt. Es ist ferner nicht anzunehmen, daß beim Verfahren Kleiner-Fierz alles Fluor in Bindung tritt, sondern im Gegentheil wird höchstwahrscheinlich eine große Menge des Gases in Form von Fluorwasserstoff, eventuell Siliciumfluorid aus dem Bade entweichen. Außer Fluor, resp. gasförmigen Fluorverbindungen, welche, nebenbei gesagt, dem menschlichen Organismus sehr schädlich sind, entsteht (laut Vortrag des Herrn Dr. Amstler) noch Kohlenoxid, das sich verbrennen läßt.

Wenn das durch Elektrolyse gewonnene Aluminium, wie dies nach den oben besprochenen spezifizischen Gewichtsverhältnissen zu erwarten ist, im Bade eher aufsteigt als unter sinkt, dann wird sicherlich auch ein großer Theil des Metalles mit dem Fluor wieder in Verbindung treten und die Ausbeute an Aluminium bedeutend verringert werden. Ein ganz ähnlicher Uebelstand, hervorgerufen durch Chlorentwicklung, ist bei der elektrolytischen Zerlegung von Aluminiumchlorid oder eines Chlordoppelsalzes im Großbetrieb bereits anderwärts eingetreten und hat wesentlich mit dazu beigetragen, daß das Verfahren wieder aufgegeben wurde.

In der Schlackenmasse, welche beim Prozeß Kleiner-Fierz rejustirt, soll laut Patentschrift „eine Doppelfluorverbindung von Natrium“ verbleiben. Sobald man von einer Doppelfluorverbindung spricht, müssen zwei Metalle vorhanden sein, Natrium allein kann mit Fluor kein Doppelsalz geben. Diese sogenannte „Doppelfluorverbindung von Natrium“, welche im Patent später „als Nebenprodukt“ bezeichnet wird, wollen die Erfinder neuerdings durch Schmelzen mit Bauxit oder Thonerde in eine Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium verwandeln. Es fragt sich nun vorerst, was für Bestandtheile die Schlackenmasse überhaupt enthalten wird? Größtentheils besteht sie wohl aus Fluornatrium, ferner eventuell aus einer kryolithähnlichen Fluordoppelverbindung von Aluminium mit Natrium, welche gebildet sein kann durch theilweise Bindung des bei der Elektrolyse abgeschiedenen Fluor an Bauxit oder Thon. Sofern letztere beiden, wie auch der Kryolith vor ihrer Verwendung keinen Reinigungsprozeß durchgemacht haben, dann enthält die Schlacke auch Kieselsäure, Eisen und die meisten andern Beimengungen, welche in den das elektrol. Bad bildenden Mineralien vorkommen. Eine derart zusammengesetzte Schlackenmasse soll nun laut Patentschrift durch Verschmelzen mit Bauxit oder einer Thonerde so regenerirt werden, daß neuerdings eine Doppelfluorverbindung von Aluminium mit Natrium entsteht, welche wieder zur Elektrolyse geeignet ist. Es steht außer allem Zweifel, daß das auf obige Weise gewonnene Produkt nicht nur alle Bestandtheile der Schlacken einschließt, sondern oben drein noch durch den zu seiner Herstellung verwendeten Bauxit eine Anreicherung von Silicium und Eisen aufweist. Wie unbrauchbar für elektrolytische Aluminiumgewinnung eine derart zusammengesetzte Masse ist, liegt klar auf der Hand. Daß ein zweckentsprechendes, billiges Reinigungsverfahren für dieses Metall sich ausfindig machen läßt, ist sehr anzuzweifeln.

Die Schlacke, wie sie bei der Elektrolyse von Kryolith entsteht, kann wohl auch in anderen Fabrikationszweigen eventuell Verwerthung finden, ob aber das Absatzgebiet einer gesteigerten Produktion entsprechend groß genug sein wird, ist eine andere Frage.

Noch ist es von Interesse, über den Kryolith als Rohstoff für das Verfahren Kleiner-Fierz einige Worte zu sprechen. Das grönländische Mineral wäre z. B. für die Schweiz schon der hohen Fracht-

säße halber ein sehr theueres Material. Ganz abgesehen hievon enthält es nur 13% Aluminium (als reine Doppelfluorverbindung gerechnet), während z. B. Thonerde (ebenfalls rein angenommen) über 50% Metall ergiebt. Es würde also eine Fabrik wie diejenige der Gebrüder Cowles in Cleveland, welche aus Thonerde Aluminium herstellen und deren Betrieb, laut Berichten im Vergleich zu anderen derartigen Etablissements, günstige Resultate aufweist, schon vermöge ihres billigen Ausgangsmaterials dem Kryolithverfahren große Konkurrenz machen. Dies selbst unter der Voraussetzung, daß jener Gewinnungsmethode größere Schwierigkeiten entgegenständen, als derjenigen von Kleiner-Fierz, was natürlich durchaus nicht anzunehmen ist. — Der Kryolith findet übrigens auch in anderen Industriezweigen schon eine ausgedehnte Verwerthung. Er dient z. B. sehr häufig zur Darstellung von Alaun und Aluminiumsulfat, sowie zur Fabrikation von Kryolithglas. Vorzüglich in Amerika wird er in großen Mengen auf Soda verarbeitet. Die Kryolithlager Grönlands nehmen allerdings riesige Dimensionen ein, die einzelnen Gesteinschichten sind jedoch, wie schon besprochen, sehr ungleichartig in ihrer Reinheit. Für die Aluminiumdarstellung ist es aber jedenfalls von Belang, ein möglichst reines Rohmaterial zu beziehen, welches letzterem andere Fabriken sicherlich auch den Vorzug geben werden. Es soll damit durchaus nicht gesagt sein, daß eventuell Mangel an Ausgangsmaterial für eine Aluminiumfabrik zu befürchten wäre, es sei nur angedeutet, daß auch anderwärts ziemliche Nachfrage nach Kryolith herrscht und deshalb eine gewisse Konkurrenz im Bezug desselben stattfindet.

Fassen wir die Uebelstände, welche das Verfahren Kleiner-Fierz einschließt, nochmals kurz zusammen, so ergeben sich folgende Hauptgesichtspunkte:

1) Das Rohprodukt, von welchem Kleiner-Fierz ausgeht, der Kryolith, ist wegen seines verhältnißmäßig geringen Aluminiumgehaltes und seines hohen Verkaufspreises ein zu theueres Material für eine billige fabrikmäßige Aluminiumgewinnung.

2) Der Kryolith, wie er als Handelsprodukt aus Grönland kommt, ist von sehr verschiedenartiger Rein-

heit und müßte, um ein silicium- und eisenfreies Metall zu liefern, unbedingt vor seiner Bearbeitung einen Reinigungsprozeß durchmachen. Daß für diesen Zweck ein rationelles Verfahren möglich ist, läßt sich sehr in Zweifel ziehen.

3) Gleiches kann bezüglich der Anwendung von Baugit oder Thon als Behälterauskleidung eingewendet werden.

4) Letztere Minerale haben die Aufgabe, das bei der elektrolytischen Zerlegung von Kryolith freiverdende Fluor zu binden. Es ist nicht anzunehmen, daß nach der beim Verfahren Kleiner-Fierz getroffenen Einrichtung eine Bindung jenes Gases in zweckentsprechender Weise sich erreichen läßt.

5) Die resultirende Schlacke wird derart unrein sein, daß eine Aufarbeitung derselben, wie sie im Patent angedeutet ist, nicht rationell erscheint. Es ist außerdem fraglich, ob für jene bei großem Betrieb ein genügend weites Abjaggebiet in anderen Industriezweigen geschaffen werden kann.

6) Kleiner-Fierz giebt an, daß bei seinem Verfahren das elektrolytisch abgeschiedene Aluminium im Bade unterfinke. Wenn nun aber, wie dies nach den spezifizischen Gewichtsverhältnissen zwischen Kryolith und dem betreffenden Metall zu erwarten ist, letzteres im Gegentheil im Bade aufsteigt, dann sind sicher bedeutende Verluste in der Ausbeute an Aluminium zu gewärtigen, weil dasselbe durch das gleichzeitig abgeschiedene Fluor wieder angegriffen würde.

Anschließend an das Urtheil über das Verfahren Kleiner-Fierz soll noch ihrer Ähnlichkeit halber mit jenem eine andere Methode für Aluminiumdarstellung kurz besprochen werden. Löffler in Genf zerlegt Aluminiumfluorid mittels Elektrolyse. Ein Auszug des deutschen Reichs-Patentes Nr. 31,089, welcher dem „Jahresbericht der chemischen Technologie von Wagner 1885“ entnommen ist, sagt hierüber Folgendes:

„Zur Bildung des elektrolytischen Bades wird Fluoraluminium allein oder mit Alkalichloriden gemischt in einem Tigel geschmolzen.

Die aus Preßkohle oder Koks hergestellte Anode ist auf ihrer ganzen Länge mit Aluminiumsilicat bedeckt, welches in Tiegelform aufgelegt, gut ausgetrocknet worden ist. Unter dem Einflusse des Stromes einer dynamo-elektrischen Maschine soll das Fluoraluminium zersetzt werden, das Aluminium sich in geschmolzenem Zustande an der Kathode abscheiden und angeblich an der Oberfläche des Bades bleiben. Das an der Anode abgeschiedene Fluor soll mit dem Aluminiumsilicat und der Kohle Fluoraluminium bilden, welches im Bade bleibt und Siliciumfluorid nebst Kohlenoxyd, welche entweichen. Ein Theil des durch den Strom zeretzten Aluminiumfluorids wird auf diese Weise wieder hergestellt. Da aber in bedeutender Menge Fluorsilicium gebildet wird, so muß das verlorengegangene Fluor durch einen entsprechenden Zusatz von Fluoraluminium ersetzt werden, welches man von Zeit zu Zeit durch einen Trichter in die negative Zelle schüttet. Zur Gewinnung von Aluminiumfluorid schmilzt Lossier ein Gemisch von Aluminiumsilicat und einer beliebigen Fluorverbindung, z. B. Kryolith, Flußspath zc. und gießt die sehr flüssige Masse in Platten oder Klötzen, ähnlich wie die Schlacken der Hochöfen. Die so erhaltene Masse ist ein Gemisch von Aluminiumfluorid und von kieselurem Aluminium und Natron oder Kalk; dieselbe zerfällt von selbst beim Erkalten und kann mit Leichtigkeit in ein grobkörniges Pulver verwandelt werden. Das so erhaltene Pulver wird dann zu gleichen Theilen mit Kochsalz gemischt und dann das Ganze bei Rothglühhitze geschmolzen. Die flüssige Masse scheidet sich in zwei Theile, wovon der leichtere Theil sehr leicht flüchtig ist und sowohl das Salz als das Fluoraluminium enthält, während der andere Theil hauptsächlich aus Natriumsilicat oder Calciumsilicat bestehend, glasig bleibt und sich am Boden des Tiegels absetzt. Man gießt beide Theile des Inhaltes besonders und behandelt den ersten mit Wasser, um das Salz vom unlöslichen Aluminiumfluorid zu trennen.“

Wie sich aus dem Patentauszug ergibt, verwendet Lossier zur Elektrolyse eine Masse, welche der Hauptsache nach aus Aluminiumfluorid besteht. Letzteres erhält er aus den natürlich vorkommenden Silicaten des Aluminium durch Zusammenschmelzen mit Fluoriden, z. B. Kryolith. Das der Elektrolyse unterworfenene Produkt unterscheidet sich seiner Zusammensetzung nach einzig dadurch vom Kryolith, daß es ein einfaches Salz von Aluminium mit Fluor ist, und rein

angenommen 32% Aluminium enthält, während der Kryolith, ein sogenanntes Doppelsalz, bestehend aus Aluminium und Natrium mit Fluor, bildet und ebenfalls rein angenommen, nur 13% Aluminiumgehalt aufweist. Beim Verfahren Lossier bilden sich durch den elektrolytischen Zersetzungsprozess hauptsächlich zwei gasförmige Produkte, nämlich Kohlenoxid und Siliciumfluorid. Ersteres kann durch Verbrennung zu Kohlenäure unschädlich gemacht werden, während die flüchtigen Fluorverbindungen, welche einen heftig stechenden Geruch besitzen und selbst in geringen Quantitäten eingeathmet, dem menschlichen Organismus sehr unzutraglich sind, durch ein eigenes Abzugsrohr entfernt werden müssen.

Im weiteren ist anzunehmen, daß das durch die Silicatschmelze von Lossier erhaltene Aluminiumfluorid, wenn auch nur in geringer Menge, eisen- und siliciumhaltig ist. Wie dies schon früher besprochen wurde, läßt sich infolge dessen als Resultat des ganzen Prozesses eine Legirung von Aluminium mit Silicium und Eisen erwarten, welche dem reinen Metall gegenüber einen bedeutend geringern Werth besitzt.

Vergleichen wir schließlich die beiden Verfahren, dasjenige von Kleiner-Fierz mit demjenigen von Lossier. Ersterer zerlegt Kryolith, also ein Doppelsalz von Aluminiumfluorid und Natriumfluorid durch Electrolyse, Lossier zerlegt einfach Aluminiumfluorid. Bei der Methode Kleiner-Fierz soll das sich entwickelnde Fluor durch Baugit oder Thon (beide sind siliciumhaltig) gebunden werden, während beim zweiten Prozeß dem Aluminiumsilicat diese Aufgabe zufällt. Wie wir sehen, haben die zwei Verfahren in ihren Hauptzügen große Aehnlichkeit mit einander. Es ist deshalb der Schluß nicht unberechtigt, daß ähnlich geartete Producte und sehr wahrscheinlich auch ähnliche Uebelstände bei beiden Methoden zu erwarten sind. Daß der Aluminiumindustrie, insofern sie ein billiges Fabricat liefert, ein weites Feld offen steht, wird Niemand bezweifeln. Sehr wahrscheinlich werden es hauptsächlich geeignete Legierungen sein, welche mannigfache Verwendung finden können. Andererseits darf man sich aber auch keine Illusionen machen über die Verwerthung des Metalls, in welcher Form immer, da die Versuche, welche bis jetzt bezüglich seiner Ver-

wendbarkeit gemacht wurden, derzeit noch zu ungenügend sind, um auch nur annähernd ein richtiges Urtheil fällen zu können.

Alle im vorliegenden Gutachten angeführten Bedenken gegen das Verfahren Kleiner-Fierz sind sachlicher Natur. Sie stützen sich theils an die jetzt gemachten allgemeinen Erfahrungen auf dem Gebiete der Aluminiumindustrie, theils auf Resultate, welche die Chemie als Wissenschaft liefert, endlich auch auf Schlüsse, zu denen die ersten beiden berechnen. Sie lassen sich andererseits nur durch Thatsachen widerlegen. Gerade die industrielle Darstellung von Aluminium verlangt, wie aus Allem hervorgeht, eine besondere Sorgfalt und bietet ganz spezielle Schwierigkeiten. Den deutlichsten Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung liefern jene zahlreichen Versuche, welche schon gemacht wurden, um den wahren Weg zu finden, die aber weitaus zum größten Theil gescheitert sind. — Wenn ein im Laboratorium ausgearbeitetes Verfahren für industrielle Zwecke verwerthet werden soll, so wird es natürlich Niemanden einfallen, Sicherheit des Gelingens zu verlangen, das wäre Sache der Unmöglichkeit. Gewisse Garantien aber eines entsprechenden Erfolges, die sich nach der Größe des Unternehmens richten, müssen gefordert werden. Daß derartige Garantien beim Verfahren Kleiner-Fierz wirklich vorhanden seien, das ist eben sehr unwahrscheinlich.

