

Die Wertsteigerung, die mit der Verarbeitung von Bauxit auf Tonerdeverbindungen verbunden ist, veranschaulicht die folgende Tabelle:

100 kg Bauxit (franko Deutschland) kosten etwa M.	3,—	} beim Verkauf in Deutschland
100 " Aluminiumsulfat " " "	8,—	
100 " Kalialaun " " "	13,—	
100 " Tonerdehydrat " " "	20,—	

Beim Export ermäßigen sich die genannten Preise von Aluminiumsulfat, Kalialaun und Tonerdehydrat um 1–2 M. pro 100 kg.

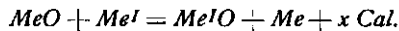
Literatur: DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie 3, 78 ff. — FLUSIN, L'industrie de l'aluminium (La houille blanche 10, 263 ff. u. 281 ff. [1911]). — M. FEIGENSOHN, *Ch. Ztg.* 29, 783 [1905]. — GAZES, *Rev. g. Ch. p. et app.* 14, 363–367 [1911]. — JÜNEMANN, Fabrikation des Alauns. — JURISCH, Fabrikation der schwefelsauren Tonerde [1894]. — KAUFFMANN, Vierzig Jahre Geschichte der Firma Otto Kaufmann [1912]. — F. RUSS, *Z. angew. Ch.* 1910, 943. — F. RUSS, *Öst. Ch. Ztg.* 1910, 222. — A. BERGE, Die Fabrikation der Tonerde, Halle 1913. *E. Baerwind.*

Aluminium-Zinklegierung mit 95% Zink und 5% Aluminium wird von der American Gramophone Co. für einzelne Grammophonteile empfohlen.

Oberhoffer.

Aluminothermie. Hierunter versteht man die von Dr. Hans GOLDSCHMIDT, Essen-Ruhr, im Jahre 1894 erfundene Thermitreaktion (auch GOLDSCHMIDTSche Reaktion genannt), welche nach seiner eigenen Definition darin besteht, daß ein oder mehrere reduzierend wirkende Metalle oder Metalllegierungen auf eine Metallverbindung derart einwirken, daß das Gemisch, an einer Stelle zur Entzündung gebracht, von selbst unter Erzeugung hoher Temperaturen weiterbrennt, wobei sich unter völliger Oxydation des aktiven Elements das reduzierte Metall als einheitlicher Regulus abscheidet und sich eine flüssige Schlacke bildet. Das Charakteristische an der Reaktion ist, daß die Umsetzung vor sich geht, ohne daß das gesamte Gemisch durch äußere Wärmezufuhr auf die Reaktionstemperatur gebracht wird. Als Reduktionsmittel kommt für die Technik fast ausschließlich Aluminium, als Metallverbindung Oxyde in Betracht. Von mehr wissenschaftlichem Interesse sind die Reduktionen vermittels Magnesiums, Calciums, Siliciums und der Ceritmetalle, sowohl als Elemente allein, als auch als Legierungen unter sich oder mit Aluminium. An Stelle der Oxyde lassen sich die Sulfide, Gemische von Sulfiden und Oxyden, Chloride und die sauerstoffhaltigen Salze verwenden.

BERTHELOT hat durch zahlreiche Experimente festgestellt, daß in den meisten Fällen eine chemische Umsetzung nur dann stattfindet, wenn die Bildungswärme der neu entstandenen Verbindung positiv ist, und HELMHOLTZ hat unter Anwendung der Grundsätze der Thermodynamik für derartige exotherme Reaktionen Formeln aufgestellt. Bei Verwendung von Oxyden gilt folgende Gleichung:



Me und Me' bezeichnen zwei verschiedene Elemente. Einen gewissen Anhalt bei der Beurteilung der hier in Frage kommenden Verhältnisse gewinnt man, wenn man die Affinität der verschiedenen Körper zum Sauerstoff vergleicht, wie sie in den Verbrennungswärmen der Elemente zum Ausdruck kommt. Die folgende Zusammenstellung enthält die Wärmemengen, welche von den einem Atom Sauerstoff äquivalenten Mengen der Elemente bei Bildung von Oxyden entwickelt werden:

Magnesium (MgO)	145,5 Cal.	Mangan (MnO)	90,0 Cal.
Lithium (Li_2O)	145,0 "	Chrom ($\frac{1}{3}Cr_2O_3$)	89,3 "
Calcium (CaO)	145,0 "	Zink (ZnO)	84,8 "
Strontium (SrO)	131,2 "	Mischmetall ($\frac{1}{6}8 Me_2O_3$)	78,8 "
Aluminium ($\frac{1}{3}Al_2O_3$)	131,2 "	Phosphor ($\frac{1}{5}P_2O_5$)	73,1 "
Titan ($\frac{1}{2}TiO_2$)	114,0 "	Mangan ($\frac{1}{2}MnO_2$)	71,4 "
Natrium (Na_2O)	100,9 "	Lanthan ($\frac{1}{3}La_2O_3$)	71,4 "
Kalium (K_2O)	98,2 "	Zinn (SnO)	70,7 "
Silicium ($\frac{1}{2}SiO_2$)	90,9 "	Zinn ($\frac{1}{2}SnO_2$)	70,6 "
Bor ($\frac{1}{3}B_2O_3$)	90,9 "	Kohlenoxyd (CO)	68,2 "

Cadmium (CdO)	66,3 Cal.	Antimon ($\frac{1}{3}Sb_2O_3$)	55,6 Cal.
Eisen ($\frac{1}{3}Fe_2O_3$)	65,9 "	Blei (PbO)	50,8 "
Wolfram ($\frac{1}{2}WO_2$)	65,7 "	Chrom ($\frac{1}{3}CrO_3$)	46,6 "
Kobalt (CoO)	64,5 "	Wismut ($\frac{1}{3}Bi_2O_3$)	46,4 "
Nickel (NiO)	61,5 "	Thallium (Tl_2O)	42,8 "
Molybdän ($\frac{1}{3}MoO_3$)	60,5 "	Kupfer (Cu_2O)	43,8 "
Wasserstoff (H_2O , gasf.)	58,1 "	Quecksilber (HgO)	21,5 "
Cer ($\frac{1}{2}CeO_2$)	56,1 "	Silber (Ag_2O)	7,0 "

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, ist die Verbrennungswärme am größten bei den Erdalkalimetallen, am geringsten bei den Edelmetallen, deren stark passives Verhalten dem Sauerstoff gegenüber ihnen ja auch den Namen gegeben hat. Aus der Stellung eines Metalles in obiger Reihe ist sein Verhalten gegenüber anderen Metallen (als Sauerstoffverbindungen) ersichtlich. So ist die Verbrennungswärme des Aluminiums größer als die des Mangans, aber kleiner als die des Magnesiums. Es gelingt deshalb vermittels Aluminiums, das Mangan aus seinen Oxyden abzuscheiden, aber nicht das Magnesium. Ganz allgemein lautet das in obiger Reihenfolge der Elemente zum Ausdruck kommende Grundgesetz der Thermochemie, daß bei dem Zusammentreffen verschiedener Körper mit Sauerstoff diejenige Sauerstoffverbindung gebildet wird, welche bei gegebener Temperatur die größte Wärmemenge entwickelt.

Ähnliche Verhältnisse liegen vor, wenn man statt der Oxyde die Sulfide verwendet. Die Bildungswärme ist indessen nicht allgemein maßgebend dafür, ob eine Reduktion vermittels eines Metalles durchzuführen ist, und gerade bei dem aluminothermischen Verfahren, d. h. bei einer Umsetzung ohne äußere Wärmezufuhr, sind außerdem von großer Bedeutung: der Schmelzpunkt und der Verdampfungspunkt der Metalle und der Metallverbindungen, sowie auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bekanntlich gelang es WÖHLER 1827, Aluminium als graues Pulver aus seinem Chlorid durch metallisches Kalium abzuscheiden. Beim Studium der chemischen Eigenschaften erkannte er bereits die große Affinität zu Sauerstoff als ein ganz besonderes Characteristicum dieses Metalles. Jedoch erst St. CLAIRE DEVILLE konnte in den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts genauere Umsetzungen mit Aluminium ausführen, nachdem es ihm gelungen war, reines alkalifreies Aluminium in gegossenen Blöckchen herzustellen. Auch andere Forscher arbeiteten in den nächsten Jahrzehnten erfolgreich auf diesem Gebiete. Allgemeineres Interesse wurde aber erst zu Anfang der Neunzigerjahre der reduzierenden Kraft des Aluminiums entgegengebracht, nachdem es durch die Verfahren von HÉROULT und HALL ein billiges Handelsprodukt geworden war und infolgedessen die Möglichkeit einer technischen Verwertung als Reduktionsmittel nicht mehr ausgeschlossen schien. Recht interessante Arbeiten auf dem Gebiete der Metalledarstellung mit Hilfe von Aluminium fallen in diese Zeit, man kam aber nie über den Rahmen von Laboratoriumsversuchen hinaus, da man stets die Umsetzung dadurch bewirkte, daß man die ganze Masse in einem kleinen Tiegel von außen erhitze, wodurch meist mehr oder weniger heftige Reaktionen, sogar Explosionen erfolgten.

Genau so arbeitete anfangs GOLDSCHMIDT. Im Laufe der Jahre ergaben seine Versuche aber, daß es gar nicht nötig ist, das Gemenge von Aluminium und der zu reduzierenden Verbindung im ganzen zu erhitzen, sondern daß es genügt, die nötige Entzündungstemperatur an einem Punkte der Mischung hervorzurufen, von wo sie sich dann mehr oder minder rasch über die ganze Menge des Reaktionsgemisches fortpflanzte (*D. R. P.* 96317).

Literatur: *A.* 301, 19–28 [1898]; *Z. Electrochem.* 4, 194–199 [1897/98]; *M. Sc.* 702 (XIV), 354–356 [1900].

Es verhält sich die in einem solchen Gemenge eintretende Umsetzung ähnlich wie diejenige in einem Gemische von Steinkohlen und Luft, als welches man die auf dem Roste befindliche Kohlenschicht ansehen kann. Ebenso wie hier die Umsetzung, das Verbrennen, an einem Punkte eingeleitet, sich weiter fortpflanzt und durch Zugabe neuen Materials unterhalten wird, so braucht man auch das Gemisch von Aluminium und Metallverbindung nur an einem Punkte zu erhitzen, worauf es weiterbrennt und zugefügte neue Gemengteile in Brand setzt. Bei beiden Vorgängen liegt die Entzündungstemperatur sehr hoch, und bei beiden ist es auch nötig, die Temperatur durch leichter entzündbare Stoffe erst an einem Punkte hervorzurufen. Bei Steinkohlen dient hierzu das leicht brennbare Holz, während es sich bei dem vorliegenden Verfahren als vorteilhaft erwiesen hat, die Verbrennung durch ein Gemisch aus Aluminium und einem leicht sauerstoffabgebenden Körper einzuleiten. Anfangs bediente man sich dessen in Form einer Zündkirsche, d. i. einer durch irgend einen Klebstoff zusammengehaltenen Kugel aus Aluminiumpulver und Bariumsuperoxyd, welche durch ein Magnesiumband entzündet wurde; später streute man eine kleine Menge dieses Gemisches ohne Klebstoff auf die Masse und entzündete es durch ein Sturmstreichholz, welches letzteres bei manchen Mischungen auch allein zur Zündung genügt.

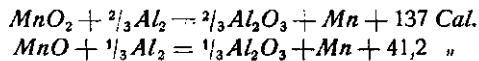
Statt des Bariumsuperoxyds kann man sich zur Einleitung der Reaktion auch einer großen Anzahl anderer Stoffe bedienen, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie des übermangansäuren Kaliums, chlorsaurer und salpetersaurer Salze und sauerstoffreicher Oxyde, auch Blei- oder Kupferoxyd. Eine sehr niedrige Entzündungstemperatur hat ein Gemisch von Aluminium mit Natriumsuperoxyd, das beim Verreiben bei Gegenwart einer geringen Menge Feuchtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur sich mit explosionsartiger Heftigkeit entzündet. Indes ist Bariumsuperoxyd für die technische Verwendung am besten geeignet. Man mischt 4 T. BaO_2 und 1 T. Al zum Teil in Form von feinem Pulver, zum Teil als Aluminiumbronze durch Schütteln in einer Glasflasche; es ist nicht empfehlenswert, in einem Porzellanmörser mit Pistill zu verreiben, da schon Explosionen beobachtet wurden.

Durch diese Art der Initialzündung gelang es GOLDSCHMIDT, die im Aluminium schlummernde Kraft technisch verwertbar zu machen. Der wärmeverbrauchende Vorgang war in einen wärmeliefernden umgewandelt, er war unabhängig gemacht von jeglicher Wärmequelle, deshalb überall ausführbar, praktisch unbeschränkt in bezug auf das Quantum, welches auf einmal in Verarbeitung genommen werden soll: eine Reaktion, die jahrzehntelang nur ein interessantes Laboratoriumsexperiment war, ist durch ihn in ein neues, metallurgisches Verfahren umgewandelt, durch welches man nicht nur Metalle in großem Maße gewinnen, sondern auch die Reaktionswärme von Aluminium anderweitig nutzbar machen kann.

Die Ausführung der GOLDSCHMIDTSchen Reaktion geschieht nun derart, daß man in einen geeigneten Tiegel einen Löffel des Gemisches von äquivalenten Mengen Oxyd und Aluminium¹, Thermit genannt, gibt, dieses mit ein wenig Entzündungsgemisch ($BaO_2 + Al$) vermenngt, wie oben erwähnt entzündet, und dann in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, weitere Mengen Thermit nachgibt, bei kleineren Versuchen löffelweise, bei technischen Arbeiten große Schaufeln voll. Nach Beendigung der Reaktion befindet sich im Tiegel eine feuerflüssige Masse, am Boden sammelt sich das Metall als Regulus, darüber die Schlacke, welche bei langsamem Erkalten manchmal zu Krystallen erstarrt. In den meisten Fällen ist der Inhalt des Gefäßes dann noch derart flüssig, daß man ihn bequem ausgießen oder bei größeren Mengen abstechen kann. Nach dem Erkalten läßt sich Metall und Schlacke leicht durch Hammerschlag trennen.

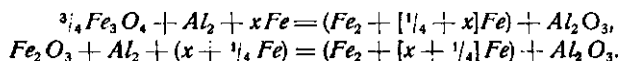
¹ Das hierfür nötige Aluminium, das ungefähr eine Korngröße von ca. 1 mm haben muß, wird derart gewonnen, daß man geschmolzenes Aluminium unter beständigem Rühren auf 600° erkalten läßt, wobei es körnige Struktur annimmt. Die Körner überziehen sich nämlich hierbei mit einer sehr dünnen Oxydschicht, die eine Wiedervereinigung verhindert.

Zur technischen Verwertung dieses Verfahrens ist es erforderlich, die Reaktion derartig zu regeln, daß sowohl das Metall als auch die Schlacke gut flüssig sind, trotzdem aber der Verlauf der Umsetzung so langsam vor sich geht, daß man bequem Thermit nachgeben kann. Dies kann man unter Berücksichtigung verschiedener technischer Kunstgriffe leicht erzielen. Zunächst darf die Körnung der Komponenten weder zu grob, noch zu fein sein. Dann muß ferner dafür gesorgt werden, daß alle Substanzen, ebenso selbstverständlich der Tiegel, völlig trocken und selbst die letzten Mengen chemisch gebundenen Wassers ev. durch starkes Glühen der Oxyde entfernt sind. Den hohen Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds kann man durch Zuschläge, wie diese in der Metallurgie gebräuchlich sind, Kalk, Flußspat, Natriumverbindungen etc., herabdrücken und so die Schlacke dünnflüssig machen; zum Teil geschieht dies schon dadurch, daß die flüssige Tonerde in statu nascendi gewisse Mengen des Oxyds aus dem Thermit auflöst, weshalb man nicht genau nach chemischen Äquivalenten die Komponenten mischen darf, sondern stets einen experimentell festzulegenden Überschuß an Oxyd nehmen muß. Liegt andererseits der Schmelzpunkt des Metalles derart hoch, daß selbst unter Verwendung der sauerstoffreichsten Oxyde eine regulinische Abscheidung nicht erzielt wird, so muß man das Metall in Form einer Legierung, welche einen niederen Schmelzpunkt hat, herstellen. Am besten läßt sich aber die Thermitreaktion regeln durch richtige Auswahl der Oxydationsstufe der Sauerstoffverbindung. An einigen technischen Beispielen möge dies näher erläutert werden. Aus ökonomischen Gründen wird man stets zunächst die untere Oxydform versuchen, da hierzu die geringste Menge Aluminium erforderlich ist. Bei Mangan ist der Unterschied zwischen MnO und MnO_2 genau 100 %.



Die Bildungswärme des Oxyduls reicht aber nicht zu einer aluminothermischen Reaktion aus; das Superoxyd reagiert sehr heftig. Durch Mischen der beiden Oxydationsstufen erhält man die gewünschte Reaktionsgeschwindigkeit. Ähnlich verhält es sich bei der Herstellung von Chrom. Da reines Chromoxyd zu träge reagiert, um eine gute regulinische Abscheidung zu geben, muß man durch Zumischen von chromsauren Salzen die Umsetzung beleben; hierzu genügen schon einige Prozente, bei Manganoxydul muß indessen schon eine derartige Menge gewählt werden, daß ein Gemisch der annähernden Zusammensetzung $2MnO + MnO_2$ entsteht. Diese Erkenntnis ist durch Patente (*D. R. P.* 175885) geschützt.

Ist das sauerstoffreiche Oxyd mit Aluminium nicht reaktionsfähig, wie z. B. Titansäure, so muß man durch Zumischen von Komponenten mit hoher Bildungswärme die Abscheidung von Legierungen versuchen. Ein Gemisch von Titansäure und Eisenoxyd mit Aluminium gibt Ferrotitan, während unter Verwendung von Mangansuperoxyd eine Mangantitanlegierung entsteht. Hat man die Wahl zwischen Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd, so kann man unter Zusetzen von verschiedenen Mengen eines Metallpulvers, z. B. Eisenspänen, Reaktionen erzielen, welche gleiche Geschwindigkeit haben und, auf dieselbe Menge Aluminium berechnet, gleiche Mengen Eisen abscheiden:



Unter Berücksichtigung dieser und ähnlicher Umstände gelingt es, auf aluminothermischem Wege eine große Anzahl von Metallen abzuscheiden, welche zum Teil von großer technischer Bedeutung sind, zum Teil mehr wissenschaftliches Interesse

haben, da sie frei von Kohlenstoff sind und deshalb ein Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften erleichtern. So werden z. B. Chrom, Ferrochrom, Mangan, Mangan-Chrom, Mangan-Titan, Mangan-Bor, Mangan-Silicium, Ferrotitan, Ferrovanadium, Nickel, Kobalt, Tantal, Niob, Zinn und andere Metalle hergestellt.

Vanadinsäure läßt sich mit Aluminium nicht zu Vanadium, sondern nur zu Vanadinoxidul, Va_2O , reduzieren. Ebenso wenig eignen sich Metalle mit niedriger Dampfspannung zu derartigen Reaktionen; der Bleidampf z. B. schleudert den Inhalt des Tiegels heraus, und selbst geringe Mengen von Wismutoxyd reagieren unter sehr heftiger Detonation.

Neben der Metallgewinnung ist technisch von großer Bedeutung bei der aluminothermischen Reaktion die Ausnutzung der entstehenden Wärme. Durch Berechnung und kalorimetrische Messung läßt sich die Menge der freiwerdenden Calorien annähernd festlegen. Die Höhe der Temperatur ist indessen nur zu schätzen, da pyrometrische Messungen versagen; sie ist bei verschiedenen Verbindungen davon abhängig, ob die Reaktion mehr oder weniger exotherm ist, in gewissem Grade auch von den Quantitäten, mit welchen man arbeitet; diese müssen schon so groß sein, daß die Verluste durch Strahlung und Wärmeabgabe an die Tiegelerwandung nicht ins Gewicht fallen. Unter Verwendung von WYBORGH'Schen Thermophonen hat GOLDSCHMIDT für eine Mischung von $(Fe_3O_4 + 2\frac{2}{3} Al)$ ca. 3000° festgestellt. Der thermische Effekt läßt sich für $Fe_2O_3 + Al_2$ wie folgt ermitteln:

An Wärme sind verbraucht:

a) Zur Bildung von 1 kg Fe	1768	Cal.	
b) Zum Schmelzen desselben	337	"	Wärme erzeugt durch Verbrennen von
c) Zum Schmelzen der Schlacke	325,71	"	0,484 kg Al
			3455,26 Cal.
	Summe	2530,71	Cal.
			3455,26 Cal.

Demnach beträgt die disponible Wärme 925,05 Cal. Da 1 kg Thermit etwa $\frac{1}{2}$ kg Eisen liefert, gibt dies ungefähr 450 Cal. Auf den ersten Blick scheint die Anzahl Calorien gegenüber der Steinkohle sehr gering. Man muß aber bedenken, daß beim Verbrennen von Kohle nur gasförmige Produkte erzeugt werden, bei Thermit dagegen lediglich feste Stoffe. Es bleiben die gebildeten Calorien im Tiegel zusammen, während bei der Kohle die Wärme sich auf einen großen Raum verbreitet und zum großen Teile zum Schornstein hinauswandert. Die Verbrennungstemperaturen sind ferner ganz verschieden voneinander, ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeiten. 1 kg Thermit verbrennt in einer Sekunde, wenn ein entsprechend großes Quantum zur Reaktion gelangt. Energiedichte, Verbrennungstemperatur und Reaktionsgeschwindigkeit bewirken also bei Thermit die erstaunlichen Effekte, welche im späteren Kapitel näher betrachtet werden.

Von wesentlichem Einfluß auf das gute Gelingen von aluminothermischen Reaktionen ist der Tiegel, in welchem die Umsetzung stattfindet. Bereits oben ist erwähnt, daß er völlig trocken sein muß, da sonst durch Wasserdampf und etwa zersetztes Wasser der Inhalt herausgeschleudert werden kann. Da die Schlacke aus Aluminiumoxyd besteht, welches im feuerflüssigen Zustand auf das Material der Tiegelerwandung einwirkt, sind von vornherein alle Substanzen, welche mit Tonerde leicht schmelzbare Verbindungen eingehen, ausgeschlossen, ganz besonders Quarz und Silicate; es eignen sich deshalb selbst die aus feuerfesten Materialien hergestellten besten hessischen Tiegel und Graphittiegel nicht für diesen Zweck. Von allen in der Technik gebräuchlichen Materialien hat sich der Teermagnesit, wie er zum Ausstampfen von metallurgischen Ofen in ausgedehntem Maße Verwendung findet, als das beste erwiesen; man kann aber auch Magnesia oder jede möglichst reine Tonerde, also ganz besonders die aluminothermische Schlacke unter Verwendung von Bindemittel, z. B. Wasserglaslösung benutzen. Kleinere Tiegel bestehen meist aus einer Blechhülle, welche man unter Verwendung einer konischen Matrize mit Teermörtel ausstampft; alsdann wird bei niedriger Temperatur der Teer verdampft und schließlich der Tiegel bei Rotglut geglüht. Bei größeren Ofen verwendet man Magnesitiegel. Selbstverständlich sind als Tiegelmateriale auch alle Verbindungen ausgeschlossen, welche mit Aluminium selbst in Umsetzung treten können.