

Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung von Metallen und Legirungen mittelst Aluminiums;

von *Dr. Hans Goldschmidt*, Essen a. d. Ruhr.

(Eingelaufen am 2. Mai 1898.)

Schon bald nach der Entdeckung eines praktisch brauchbaren Verfahrens zur Darstellung von Aluminium durch Bunsen und Deville wurde von verschiedenen Seiten der Versuch gemacht, die reducirenden Eigenschaften des neuen Metalls zu benutzen, und zwar in ähnlicher Weise, wie man bis dahin die der Alkalimetalle, Kalium und Natrium, schon benutzt hatte. Daher verwandte man wohl als zu reducirende Verbindungen in erster Linie die Halogenverbindungen der Metalle, besonders die Chloride. So stellte Wöhler eine krystallisirte Verbindung von Chrom und Aluminium dar durch Reduction von Chromchlorid (diese *Annalen* **106**, 118); über derartige Verbindungen hat er dann gemeinschaftlich mit seinem Schüler Michel weiter gearbeitet (diese *Annalen* **115**, 102) und solche von Aluminium mit Mangan, Eisen und Nickel aus den betreffenden Chloriden durch einen Ueberschuss von Aluminium erhalten. Er verwandte aber auch (in derselben Arbeit) ein Gemisch von Oxyd und Halogenverbindung und stellte so Wolfram- und Molybdänaluminium dar, nachdem er vorher (diese *Annalen* **113**, 248) schon Titanaluminium auf diese Weise erhalten hatte. Später hat so L. Levy (*Compt. rend.* **106**, 66) ebenfalls eine Legirung von Titan und Aluminium erhalten. Ungefähr gleichzeitig mit jenen Untersuchungen war es auch Beketoff gelungen, durch Einwirkung von Aluminium auf eine Mischung von Chlorbaryum und Baryt eine Baryumaluminiumlegirung zu gewinnen (diese *Annalen* **110**, 374). Aber auch reine Oxyde, ohne Zumischung anderer Verbindungen, wurden benutzt, um daraus die Metalle zu reduciren. Schon Deville hatte dahingehende Untersuchungen angestellt, indem er Silicate und Borate mit Aluminium zersetzte und Aluminiumlegirungen darstellte, die

beträchtliche Mengen von Silicium und Bor enthielten und seine ehemaligen Assistenten, die Gebrüder Ch. und Alex. Tissier, haben diese Untersuchungen über Bor und Silicium fortgesetzt und ferner gefunden, dass Aluminium unter Explosion die Oxyde von Kupfer und Blei zersetzt; sie haben aus Eisenoxyd und Aluminium eine Legirung dieser Metalle erhalten (*Compt. rend.* **43**, 1187). Auch haben sie Aluminium auf Kalisalpeter, schwefelsaures Natron und Soda einwirken lassen und bei letzterem Salz eine Abscheidung von Kohle beobachtet. Die Einwirkung auf Sulfate fanden sie besonders heftig. Die Reaction zwischen einem Gemisch von Aluminium und Sulfiden ist meines Wissens noch nicht näher untersucht worden. Ueber die Einwirkung von Magnesium besonders auf die Oxyde der Metalle hat bekanntlich Clemens Winkler (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **23**, 44—57, 120—130, 772—792, 2642—2668 (1890); **24**, 873—899, 1966—1981 (1891)) zahlreiche und sehr eingehende Versuche angestellt.

Claude Vautin in London machte mich nun vor einigen Jahren darauf aufmerksam, dass sich eine grosse Menge von Metallen durch Aluminium aus ihren Oxyden reduciren lässt und hat mich dadurch zu weiteren Versuchen über diesen Gegenstand angeregt. Er hatte seine Versuche so angestellt, dass er Aluminiumpulver und die zu reducirenden Oxyde im Tiegel von aussen und zwar mittelst eines Koksfeuers bis zur Umsetzungstemperatur erhitzte. Die Reaction trat dann plötzlich und zumeist ausserordentlich heftig ein, sodass auch er nur kleinere Mengen verwenden konnte. Auf gleiche Weise haben Greene und Wahl Mangan dargestellt (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **26**, Ref. 980 (1893)).

Die Arbeiten Moissan's, der Aluminiumlegirungen darstellte, indem er Oxyde in geschmolzenes Aluminium eintrug, mit der Absicht, den Rest des Aluminiums durch diese Oxyde später vollends zu verdrängen, gehören gleichfalls hierher; sie sind übrigens ihrer Veröffentlichung nach jünger, als die in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuche, die vorwiegend aus

dem Jahre 1894 stammen. Neuerdings ist in der Chemikerzeitung (1898, 236—245) eine ausführliche Arbeit von Leon Franck über Aluminium als Reductionsmittel erschienen. Dieser Autor benutzt das Metall in erster Linie zur Darstellung von Phosphor.

Als mit Aluminium zu reducirende Metalle wurden folgende besonders in Betracht gezogen, die theils unmittelbar als solche, theils in Legirungen abgeschieden worden sind: Chrom, Mangan, Eisen, Kupfer, Titan, Bor, Wolfram, Molybdän, Nickel, Kobalt, Vanadium, Cer, Thor, Baryum, Calcium, Natrium, Kalium, Blei, Zinn; doch sind die Versuche betreffs einiger dieser Metalle noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Nicht gelungen ist mir die Reduction von Magnesia mittelst Aluminiums, was auch zu erwarten war, da Clemens Winkler (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 780 (1890)) umgekehrt Aluminiumoxyd mittelst Magnesiums reducirt hatte. Es sei hier ferner bemerkt, dass Beketoff (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, Ref. 424 (1888) nach Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 363 (1888)) Kalium und Rubidium aus ihren Hydroxyden abgeschieden hat, was insofern bemerkenswerth ist, als umgekehrt das Aluminium aus seinem Chloride durch die Alkalimetalle in Freiheit gesetzt wird.

Diese Arbeiten, von denen hier die Rede sein wird, unterscheiden sich von den bisher erwähnten wesentlich dadurch, dass es gelang, die bedeutende Umsetzungswärme, die bei der Reduction der Oxyde durch das Aluminium frei und mit oft explosionsartiger Heftigkeit entwickelt wird, in geregelte Bahnen zu leiten und nutzbar zu machen, während früher diese ungeheure Kraft nicht nur verloren war, sondern auch oft Tiegel und Muffeln zerschmetterte.

Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass es gar nicht nöthig ist, das ganze Gemisch von Metalloxyd und Aluminiumpulver durch und durch auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen, dass es vielmehr vollkommen genügt, diese Erhitzung nur an einem einzigen Punkte vorzunehmen, von wo sie sich dann mehr oder minder rasch durch die ganze Masse ver-

breitet. Es war also die Möglichkeit gegeben, die Reaction zwischen dem Aluminium und dem betreffenden Oxyd vom Inneren des Gefässes aus zu bewirken, ohne, wie es alle bisherigen Forscher gethan hatten, von aussen die Mischung zu erwärmen. Der Process war somit aus einem Wärme verbrauchenden in einen Wärme liefernden umgewandelt, und die Umsetzung ging, einmal eingeleitet, von selbst weiter. Zur Entzündung der Masse bedient man sich am besten eines in die Mischung eingesteckten Endes Magnesiumband, das man bekanntlich leicht mit dem Streichholz in Brand setzen kann. Bei Reductionsgemischen, deren Entzündungstemperatur höher liegt, erreicht man diese sicherer, wenn man ein wenig einer Mischung aus Aluminium und einem leicht Sauerstoff abgebenden Körper zufügt und diese mittelst Magnesiums zunächst entzündet. Zu solchen Zündgemischen kann man nicht nur alle die Verbindungen wählen, die mit Salzsäure Chlor entwickeln, sondern auch Kupferoxyd, Bleioxyd, Wolframsäure, Molybdänsäure und viele andere Körper benutzen. Natriumsuperoxyd entzündet sich sogar mit Aluminium beim Reiben von selbst, wenn nur eine geringe Spur Feuchtigkeit zugegen ist, wie dies Leon Franck auch beobachtet hat.

Dabei soll erwähnt werden, dass Calciumcarbid sich im Gemisch mit Natriumsuperoxyd noch leichter von selbst entzündet, natürlich unter Einwirkung der stets vorhandenen Luftfeuchtigkeit. (Vergl. die Veröffentlichung von Heinrich Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 451 (1898).) Genau ebenso wirkt Magnesiumpulver.

Erst durch die Möglichkeit, die Reactionen lediglich im Gefässinneren vorzunehmen, ohne jegliche äussere Wärmezufuhr, hat sich eine leichte und praktische Verwendung der oben beschriebenen Reactionen ergeben; denn abgesehen von der gewaltsamen Zertrümmerung der Gefässe bei *plötzlichem* Eintritt der Umsetzung in der ganzen Masse, kann auch kein Tiegelmateriale der doppelten Einwirkung der Feuerung von aussen und der schmelzenden Metall- und Oxydmassen von innen

Widerstand leisten. Wird dagegen die Reaction lediglich im Gefässinneren hervorgerufen, so bleiben die äusseren Wände des Tiegels während der Umsetzung kalt und erwärmen sich erst nachträglich durch Leitung. Deshalb reicht auch als Apparat ein gewöhnlicher Schmelztiegel aus, der innen mit Magnesia, Thonerde oder mit sonst einem feuerfesten Oxyde ausgekleidet ist. Als solches Oxyd kann man natürlich auch häufig das des Metalles wählen, das im Tiegel reducirt wird. Ueberdies aber bildet die an der inneren Gefässwand erstarrende Schlacke schon an und für sich eine feuerfeste Kruste zum Schutze des Tiegels gegen den Schmelzfluss.

Das Schmelzgefäss verhält sich in diesen Beziehungen genau wie ein elektrischer Ofen, der auch erst dann in der Praxis Anwendung finden konnte, nachdem man gelernt hatte, die nöthige Hitze durch den elektrischen Strom lediglich im Schmelzgefäss selbst entstehen zu lassen. So bildet dieser „Apparat“ gewissermassen einen „secundären elektrischen Ofen“, aber er arbeitet viel rascher, als der gewöhnliche, und auch bei sehr viel höherer Temperatur, als beispielsweise bei der Darstellung von Aluminium nach dem Verfahren von Heroult und Kiliani.

Aehnlich wie die Oxyde verhalten sich vielfach die Sulfide. Werden sie mit Aluminium gemischt und an einem Punkte bis zur Entzündungstemperatur erhitzt, so scheidet sich das Metall des Sulfides aus und Schwefelaluminium entsteht. Diese Reaction geht bei weit niedriger Temperatur vor sich, als die der Oxyde, nämlich schon bei Rothgluth. Da aber andererseits auch Aluminiumsulfid viel leichter schmilzt, als die Thonerde, so werden auch hier Metall und Schlacke gut getrennt erhalten. Diese Reaction verläuft besonders glatt beim Schwefelkupfer, aber auch andere Sulfide lassen sich leicht reduciren, so dass es bei der Metalledarstellung oft vortheilhafter sein kann, von den Sulfiden auszugehen, statt von den Oxyden, resp. Gemische beider gleichzeitig zur Reduction zu benutzen.

Die Arbeit bei diesem Verfahren gestaltet sich am besten

so, dass man zuerst eine geringe Menge der Mischung in den Tiegel giebt und diese entzündet. In dem Maasse wie die Umsetzung fortschreitet, indem sich unten geschmolzenes Metall und darüber flüssiger Korund ausscheiden, giebt man allmählich mehr Mischung nach, und es gelingt so leicht, jede beliebige Menge Metall darzustellen. Wie den eigentlichen elektrischen Ofen, so kann man auch diesen Apparat einrichten, dass er ununterbrochen arbeitet, indem man zwei Abstichöffnungen anbringt, durch die man Metall und Schlacke abzieht.

Die so erhaltenen Metalle sind frei von Kohle oder Carbid, da das im Handel befindliche Aluminium hinreichend rein ist.

Trotz der grossen Legirungsfähigkeit des Aluminiums hat es sich herausgestellt, dass man die Metalle resp. Legirungen auch gänzlich frei von Aluminium darstellen kann, wenn man vor allem darauf achtet, einen geringen Ueberschuss des zu reducirenden Oxydes anzuwenden. Bekanntlich ist es im Gegensatz hierzu nicht möglich, Metalle wie Chrom, Mangan, Titan u. s. w. kohlefrei herzustellen, wenn man bei der Reduction mit Kohle auch einen noch so grossen Ueberschuss des Oxydes anwendet.

Eine grosse Anzahl von Metallen, auch von den am schwersten schmelzbaren, ist auf die beschriebene Weise leicht darzustellen.

Das Aluminium dient bei diesem Verfahren als Wärmespeicher und gestattet, eine gewisse Menge von Wärme in ganz kurzer Zeit im engsten Raum in Freiheit zu setzen. Bei der Abscheidung von Metallen, die selbst bei sehr hohen Wärmegraden nicht oder nur spurenweise flüchtig sind, braucht keine Wärme zur Vergasung irgend welcher Verbrennungsproducte aufgewendet zu werden, woher die Wärmeverluste äusserst gering sind und die Umsetzung besonders ruhig und kräftig verläuft. Für eine rohe Schätzung der erzielten Temperaturen ist das Thermophon von Wyborgh in Anwendung gebracht worden, welches, wenn die mit ihm erhaltenen Zahlen auch auf Extrapolation beruhen, doch wenigstens einen gewissen Anhalt für

die relative Temperatur der Vorgänge giebt, die, z. B. bei der Reduction von Chrom, nach der Tabelle von Wyborgh wiederholt als ungefähr 3000° ermittelt wurde.

Von den auf diesem Wege dargestellten Metallen ist in erster Reihe das geschmolzene Chrom zu nennen. Es sei hier auf die interessante Untersuchung über das elektromotorische Verhalten des Chroms verwiesen, die Hittorf mit dem vom Verfasser hergestellten Metall angestellt hat (Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. zu Berlin 14, 193—212 (1898)). Besonders erwähnenswerth ist, dass reines Chrom an der Luft, selbst in der Atmosphäre des chemischen Laboratoriums, vollständig blank bleibt und sich überhaupt in vielen Beziehungen wie ein edles Metall verhält. Ferner ist noch besonders das nach diesem Verfahren dargestellte Mangan zu nennen, das durchaus haltbar ist, während das mit Kohle abgeschiedene bekanntlich nach einiger Zeit zu Pulver zerfällt, eine Zersetzung, die durch den Carbidgehalt des Metalls hervorgerufen wird. Das reine Mangan zeigt vielfach ähnlich dem Wismuth schöne Oberflächenfarben.

In grösseren Mengen sind ausser diesen beiden Metallen für den technischen Bedarf insbesondere Legirungen von Eisen mit 20—25 pC. Bor und Ferrotitan mit 40 pC. Titan dargestellt worden, ferner Chromkupfer, das noch bei 10 pC. Chrom fast vollständig die Farbe des Kupfers besitzt, aber bedeutend härter als letzteres Metall ist. Auch Legirungen von Chrom und Mangan sind hergestellt.

Ferner ist Blei und Baryum als Legirung abgeschieden. Letzteres, wie überhaupt die leichten Metalle, gewinnt man vortheilhaft in Legirung mit einem Schwermetalle, da es sonst leicht an die Oberfläche der Schmelze steigt und dort verbrennt. Es sei bemerkt, dass eine solche Legirung von Blei und Baryum das Wasser zersetzt. In gleicher Weise lassen sich, wie ja Beketoff schon nachgewiesen hat (siehe Seite 21), auch die Alkalimetalle aus den Hydroxyden abscheiden. Auch dies geht völlig ohne äussere Wärmezufuhr von statten, sobald an einer Stelle der Mischung die Entzündungstemperatur erreicht ist;

die Metalle destilliren ab und verbrennen (wenn nicht für Abschluss der Luft gesorgt ist) sofort wieder mit stark leuchtender Flamme.

Die bei der Metaldarstellung entstehende Schlacke bietet gleichfalls manches Bemerkenswerthe. Sie besteht, falls nur Oxyde zur Reduction verwendet wurden, aus geschmolzener Thonerde, ist aber im Unterschied vom natürlichen Korund vollkommen wasserfrei. Hierauf beruht auch wohl ihre ausgezeichnete Härte, da sich ergeben hat, dass sie selbst von zu Bohrzwecken dienenden Diamanten, die noch ihre natürlichen Flächen hatten, nicht geritzt werden konnte. Es finden sich ferner in dieser Schlacke öfters kleine, durchscheinende, farblose oder verschieden gefärbte Krystalle. Bei der Darstellung von Chrom sind diese roth gefärbt und demnach als Rubinen aufzufassen, die aber in Folge ihrer Kleinheit keinen Handelswerth besitzen.

In der Praxis wird man die Schlacke in erster Linie wieder zur Darstellung von Aluminium benutzen, das dann wieder zur Gewinnung desselben Metalls verwandt wird, zu dessen Reduction es schon einmal gedient hat, und von dem es ohnehin geringe Mengen enthält. Auf diese Weise ist ein vollständiger Kreisprocess gegeben, bei dem das Aluminium die Rolle des Wärmeüberträgers spielt.

Diese Reactionen können nun ferner noch besonders zur Metallverarbeitung aller Art angewendet werden; denn man kann wie oben beschrieben in kürzester Zeit und in einfachster Weise ein Schmiedefeuereumachen von einer Intensität, wie dies mit keinem Kohlenfeuer möglich ist. Hierfür ist sogar ein aus Bauxit oder ähnlichen billigen Stoffen unmittelbar gewonnenes Rohaluminium vollkommen ausreichend.

Sehr viele dieser Reduktionsmischungen, insbesondere solche, die Sulfate enthalten, aber auch manche mit Oxyden, wie mit Eisenoxyd, ferner mit Molybdänsäure, rufen eine ganz ausserordentlich heftige, oft explosionsartige Reaction hervor, so dass bei all diesen Versuchen die grösste Vorsicht anzuwenden ist.

Die Mengenverhältnisse der Mischung werden im Allgemeinen nach den theoretischen Verhältnissen gewählt, z. B. bei der Darstellung von Chrom nach der Gleichung:



Da das käufliche metallische Aluminium nie hundertprocentig ist, so ergibt sich aus dieser Berechnungsweise schon von selbst ein genügender Ueberschuss an Oxyd, um ein Metall frei von Aluminium zu erzielen.

Es ist nicht gleichgültig, welches Oxyd man zur Darstellung eines Metalles wählt, im Falle dieses mehrere Oxyde bildet; so ergibt natürlich Mangansuperoxyd eine viel heftigere Wirkung als Manganoxyduloxyd oder gar Manganoxydul. Durch die richtige Wahl des Oxydes, sowie durch Anwendung eines Gemisches mehrerer Oxyde desselben Metalles nebeneinander, hat man ausser der Verwendung eines mehr oder minder grossen Oxydüberschusses es durchaus in der Hand, die gewünschte Intensität der Umsetzung zu erzielen.

Als Aluminiumpulver kann man für kleinere Versuche das jetzt zum Bronziren sehr viel gebrauchte fein geschlagene Metall wohl verwenden, das unter dem Namen Aluminiumbronze oder Aluminiumbrocat in jedem grösseren Droguengeschäft zu erhalten ist. Für grössere Versuche eignet sich der sogenannte Aluminiumgries.

Metalldarstellungen im kleinen Maassstabe gehen übrigens nach dieser Methode nur ziemlich unvollkommen von statten, da die Abkühlungsverhältnisse bei ihr eine verhältnissmässig grosse Rolle spielen. Gute Metallabscheidungen werden erst erhalten, wenn man mit Mengen von mehreren Kilogrammen arbeitet.

Als Reductionsmittel kann man neben dem Aluminium auch Magnesium und Calciumcarbid mit verwenden; in letzterem Falle erhält man natürlich carbidhaltige Metalle.

„Die Grösse der Wärme, welche bei diesem Prozesse entsteht, ist offenbar gleich derjenigen, welche Aluminium beim Verbrennen in Sauerstoff zu *wasserfreier* Thonerde giebt, ver-

mindert um die, welche die äquivalente Grösse des zu reducirenden Metalles bei der Bildung des von ihm benutzten Oxydes erzeugt. Sie ist aber, je nach der Natur des letztgenannten Metalles, verschieden. Da nun aber die Oxydationswärme des Aluminiums die der anderen Metalle fast immer bedeutend übertrifft, so wird die freiwerdende Wärme in den meisten Fällen sehr gross und bringt die am Prozesse theiligten Massen auch in intensive Weissglühhitze.

„Leider ist es gegenwärtig nicht möglich, die Grösse der bei diesem Vorgange frei werdenden Wärme in den einzelnen Fällen durch Zahlen auszudrücken. Die Wärmemenge, welche die Reduktion der Oxyde in Anspruch nimmt, ist zwar meist bekannt, aber diejenige, welche die Oxydation des Aluminiums zu *wasserfreier* Thonerde liefert, ist noch nicht gemessen; Jul. Thomsen hat nur die Wärme bestimmt, welche Aluminium bei der Bildung von *Thonerdehydrat* $\text{Al}(\text{OH})_3$ erzeugt.

„Da die Reductionsvorgänge durch Aluminium sehr rasch verlaufen, so sind sie wahrscheinlich ganz geeignet, um die genannte noch unbekannt wichtige Wärmegrösse im Calorimeter zu ermitteln. Unser Process dürfte daher auch in dieser Hinsicht für die *Wissenschaft* Bedeutung erlangen.“

Ich verdanke diese Schlussbemerkungen der grossen Liebenswürdigkeit des Herrn Geheimraths Hittorf, der mir bei Beleuchtung der hier in Betracht kommenden thermochemischen Vorgänge seinen Rath ertheilt hat, und ich möchte diesen Aufsatz damit schliessen, ihm meinen herzlichsten Dank an dieser Stelle auszusprechen.
