universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe

Aluminium und Thonwaarenfabrikation

Muspratt, Sheridan

1861

Aluminium

urn:nbn:at:at-ubi:2-3897

Aluminium.

Aluminium. Im Jahre 1827 entdeckte Wöhler das Aluminium. Er stellte es dar durch Zersetzung des Chloraluminiums mit Kalium bei gelinder Glühhitze, wobei es sich als graues Metallpulver abschied. In diesem Zustande nahm es beim Reiben mit dem Polirstahl Metallglanz an und konnte in seinen Eigenschaften studirt werden. Die Heftigkeit der Einwirkung des Kaliums auf das Chloraluminium und die damals noch schwierige Darstellung von größeren Mengen der Substanzen verhinderten die Darstellung von dichtem Aluminium, da das im pulverförmigen Zustand abgeschiedene und in einer, im Verhältniß zu seiner geringen Quantität, großen Masse Chlorkalium vertheilte Metall sich nicht zu Kügelchen vereinen konnte. Als Wöhler 1845 das Studium dieses Metalls wieder aufnahm, ließ er dampfförmiges Chloraluminium durch erhitztes Kalium zersetzen und erhielt dabei Metallkugeln von Stecknadelknopfgröße, von schönem silberartigen Glanz. Sie ließen sich hämmern, waren dehnbar und hatten im gewöhnlichen Zustande 2,5 spez. Gew., durch Hämmern wurden sie bis zu 2,67 spez. Gew. verdichtet.

Es war damit die Entdeckung des ersten Erdmetalls vollständig beendigt. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften waren festgestellt, seine Darstellung war leicht und einem Jeden möglich geworden. So ruhte dieser damals nur für die Wissenschaft interessante Körper, bis er im Jahre 1854 von Henry Sainte-Claire Deville scheinbar zum zweiten Male entdeckt wurde. Wenn auch das Verdienst der Entdeckung einzig und allein für Wöhler in Anspruch genommen werden muß, so war es doch Deville vorbehalten, mit richtigem Blick sofort die allgemeine Anwendbarkeit des neuen Metalls zu erkennen und seine Darstellungsmethode so zu modificiren, daß es jetzt im Großen gewonnen werden kann. Es wurden ihm zu seinen Arbeiten anfangs Mittel von der Pariser Akademie, später in umfangreicherem Maße vom Kaiser Napoleon zur Verfügung gestellt. Größere Quantitäten des Metalls wurden dem Publicum zuerst in der Industrieausstellung zu Paris 1855 gezeigt.

Vorkommen. In der Natur findet sich das Aluminium nie gediegen, wohl aber, und zwar in größter Menge, in Verbindung mit Sauerstoff als Thonerde, die in Verbindung mit Kieselsäure einen Bestandtheil der größten Zahl der Gesteinsmassen der Erdrinde und deren Verwitterungsproducte ausmacht. In reinem Zustande findet die Thonerde sich in den als Edelsteinen geschätzten Mineralien, im Sapphir, Korund und Rubin. Außerdem kommt das Aluminium nur mit Fluor vereinigt vor, im Kryolith, der namentlich auf Grönland ein mächtiges Lager bildet (vergl. Bd. III. S. 1230), und im Topas, einem seltenen, zu den Edelsteinen gerechneten Mineral, welches aus kieselsaurer Thonerde mit Fluoraluminium und Fluorsilicium besteht. Ein anderes seltneres Mineral ist der Wawellit, phosphorsaure Thonerde mit Fluoraluminium.

Eigenschaften. Das Aluminium stellt in dem feinvertheilten Zustande, wie es zuerst von Wöhler erhalten wurde, ein graues Pulver dar, welches beim Reiben Metallglanz annimmt. Im compacten Zustande bei reiner Oberfläche ist es schön glänzend und steht in Betracht der Farbe und des Glanzes zwischen dem Silber und Platin. Es ist vollkommen streck- und dehnbar, läßt sich zu Draht ausziehen und zu Blech walzen, kann durch fortgesetztes Schlagen sogar zur dünnsten Folie verarbeitet werden. In Betreff seiner absoluten Festigkeit steht es nach Karmarsch zwischen dem Zink und dem Zinn, indem ein Draht von 1 Quadratmillimeter Querschnitt nach Karmarsch zum Zerreißen eine Belastung von 23 Pfd. (à 500 Grm.) erfordert, während Zink bei 28 Pfd., Zinn bei 7,7 Pfd. zerreißt. Die Festigkeit steigert sich durch mechanische Bearbeitung sehr wesentlich; so fand v. Burg folgende Zerrei-

ßungsgewichte (ebenfalls auf Draht von 1 Quadratmillimeter Querfläche reducirt): für gegossenes Aluminium 21,94 Pfd., für kalt gehämmertes 40,55 Pfd., für umgegossenes und kalt gehämmertes 27,28 Pfd. Es ist demnach die Festigkeit des kalt gehämmerten Metalls der des hartgezogenen feinen Goldes (41 Pfd. Karmarsch) gleich. Vergleicht man die von v. Burg angegebenen Zahlen, so ist die Festigkeit des gegossenen sehr nahe der des Messings, die des kaltgehämmerten der des gehämmerten Kupfers, die des umgeschmolzenen und wieder kaltgehämmerten Aluminiums der des gegossenen Kupfers gleich.

Auf dem Bruche zeigt es krystallinisches Gefüge, welches um so feiner ist, je mehr das Metall durch Bearbeitung verdichtet ist.

Durch Beimischung fremder Metalle wird es hart und spröde (C. und A. Tissier), bei einem Gehalt von 5 Proc. Eisen oder Kupfer läßt es sich nicht mehr bearbeiten, seine Legirung mit 10 Proc. Kupfer ist spröde wie Glas und schwärzt sich an der Luft. Eine Legirung von 5 Th. Silber mit 100 Th. Aluminium läßt sich noch wie reines Aluminium bearbeiten und ist politurfähiger. Mit einem Zusatz von 10 Proc. Gold bleibt es vollkommen hämmerbar, wird dadurch härter, erreicht aber nicht die Härte der Silberlegirung. Durch Zusatz von 0,1 Proc. Wismuth wird es so spröde, daß es selbst nach dem Ausglühen keine Bearbeitung verträgt. Kupfer mit 5 Proc. Aluminium legirt, ist härter als Münzgold und vollkommen hämmerbar. Mit 10 Proc. Aluminium wird es sehr hart, bleibt hämmerbar und bekommt durch Poliren einen Glanz wie Stahl und hat die Farbe des mit Silber legirten Goldes, welche man als grünes Gold bezeichnet. Diese Legirung hat seitdem mannigfache Anwendung gefunden und wird Aluminiumbronze genannt. Debray fand bei seinen Versuchen den Einfluß fremder Beimischungen etwas, jedoch nicht sehr wesentlich, abweichend, seine Angaben sind namentlich in Betreff des Eisengehalts verschieden, indem nach ihm ein Eisengehalt von 7 bis 8 Proc. noch keine wesentlichen Veränderungen hervorbringt und diese erst bei höherem Gehalt eintreten. Die durch fremde Metalle herbeigeführte Sprödigkeit macht es vollkommen erklärlich, daß es Karmarsch, der mit unreinem Metall arbeitete, nicht gelingen wollte, feine Drähte zu ziehen. Wir werden auf die Legirungen später zurückkommen.

Das spezifische Gewicht des reinen Aluminiums ist 2,56, durch Bearbeitung wird es auf 2,67 erhöht. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen dem des Zinks und des Silbers; er wird gewöhnlich zu 700° angenommen, ohne daß jedoch diese Zahl bis jetzt durch directe Versuche festgestellt ist. Seine spezifische Wärme ist nach Regnault 0,2143. Sein Wärmeleitungsvermögen ist = 665, wenn das des reinen Silbers = 1000 ist (Calvert und Johnson). Seine lineare Ausdehnung beim Erwärmen zwischen 0 und 100° beträgt 0,002218 (Calvert und Johnson).

Es ist kaum magnetisch (Poggendorff). Seine Stellung in der Volta'schen Reihe wurde von Wheatstone geprüft. In einer Auflösung von Aetzkali ist es negativ gegenüber dem Zink, aber positiv gegenüber dem Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Platin. Besonders mit Kupfer bildet es eine ziemlich kräftige Kette von einiger Beständigkeit. In Salzsäure sind Zink und Cadmium positiv gegen Aluminium. In verdünnter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure sind von den genannten Metallen nur Platin und Kupfer dem Aluminium gegenüber elektronegativ.

Nach Hulot bewirkt ein galvanisches Paar von Aluminium und amalgamirtem Zink, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, beträchtliche Wasserstoffentwicklung und erregt einen Strom, dessen Intensität wenigstens dem eines Platin-Zinkpaars gleichkommt.

Es leitet nach Deville die Elektricität etwa acht Mal besser wie Eisen. Nach Poggendorff ist seine Leitungsfähigkeit 51,3, wenn man die des chemisch reinen Kupfers = 100 setzt. Buff verglich die Leitungswiderstände verschiedener Metalle und fand dabei für gleiche Länge und Dicke der Drähte, wenn man Silber im Maximum der Leitungsfähigkeit = 100 nimmt, für chemisch reines Kupfer 106, für weiches aus Kryolith dargestelltes, fast reines Aluminium 200, für sprödes käufliches Aluminium 211, für weiches Eisen 211.

Nach Matthiessen ist das elektrische Leitungsvermögen des Aluminiums 33,76 bei 19,6°, wenn das des Silbers bei 0° = 100 ist. Arndsten hat den Leitungswiderstand bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und mit Kupfer von 0° verglichen; er bediente sich dazu zwei verschiedener Sorten Aluminium: A. in Göttingen aus Kryolith reducirt, B. von Paris bezogen.

	0°	100°	200°
Kupfer	100,00	136,89	173,78
Aluminium A.....	174,98	238,65	302,32
Aluminium B.....	194,13	260,29	326,45

An der Luft verändert das Aluminium sich nicht, es behält den ihm eigenthümlichen Glanz, ohne Oxydation zu erleiden. Selbst das zu den dünnsten Blättchen ausgehämmerte Metall, wie es von Degousse in Paris hergestellt wird, hält sich lange unverändert. Nach einer Mittheilung von v. Bibra soll das Blattaluminium dagegen in sehr kurzer Zeit oxydirt werden; diese Verschiedenheit der Angaben über das Verhalten kann wohl nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß das benutzte Metall nicht völlig rein gewesen und durch die Gegenwart fremder Metalle die Oxydation beschleunigt sei *).

In kochendem Wasser wird das compacte Aluminium nicht verändert. Im fein vertheilten Zustande, wie man es nach der ersten Wöhler'schen Methode erhält, und als Blattaluminium wird es jedoch beim Kochen in Wasser unter Wasserstoffentwicklung oxydirt, die sich dabei ausscheidende Thonerde ist so dicht, daß sie von verdünnter Salzsäure nicht gelöst wird (Wöhler).

Beim Erhitzen und Schmelzen an der Luft oxydirt sich das Aluminium nicht. Nur in der Oxydationsflamme des Löthrohrs verbrennt es zu Thonerde. Direct

*) Das Blattaluminium ist vom Goldschläger Kühny in Augsburg zu beziehen und wird pro Buch von 252 Blatt gegenwärtig mit 3 Gulden bezahlt.

läßt es sich nur schwierig in Sauerstoff entzünden, es verbrennt aber mit großer Lichtentwicklung, wenn man in eine Kugelröhre ein Stückchen Kohle und Blattaluminium bringt. Erhitzt man dann, so wird durch die Verbrennung der Kohle so viel Wärme frei, daß das Metall sich entzündet und die dabei gebildete Thonerde zu einem Kügelchen von der Härte des Korunds zusammenschmilzt (Wöhler).

Das Blattaluminium verbrennt schon in der Flamme der Spirituslampe (Degousse).

Beim Erhitzen bis zur Weißgluth oxydirt sich das Aluminium nur oberflächlich. Es zersetzt beim Schmelzen Kupferoxyd und Bleioxyd unter Explosion, Eisenoxyd nur theilweise, die Oxyde von Zink und Mangan nicht. Mit salpetersaurem Kali zum Rothglühen erhitzt, verbrennt es; mit schwefelsaurem Kali oder Natron erhitzt, bringt es eine starke Detonation hervor. Beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali wird es oxydirt unter Ausscheidung von Kohle. Borsaure und kieselsaure Alkalien greifen es an unter Ausscheidung von Bor und Kiesel (Tissier).

In Chlorgas entzündet sich das Blattaluminium nicht (Wöhler).

Es löst sich unter Wasserstoffentwicklung mit der größten Leichtigkeit in Salzsäure. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich nur sehr langsam; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich langsam durch Zersetzung der Schwefelsäure in schweflige Säure. Es wird weder von verdünnter, noch von concentrirter Salpetersäure, weder in der Kälte, noch beim Erhitzen angegriffen, indem es in Berührung mit dieser Säure sofort in den passiven Zustand (Deville, Heeren, Buff) übergeht.

Gegen Essigsäure verhält es sich wie gegen verdünnte Schwefelsäure. In einem Gemisch von Essig und Kochsalz wird es nur wenig stärker angegriffen.

In Aetznatron und Aetzkaliflüssigkeit löst es sich unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung von Aluminaten. Schmelzendes Kalihydrat zersetzt es nicht.

In Lösungen von manchen schwefelsauren und salpetersauren Metallsalzen scheint das Aluminium ebenfalls in den passiven Zustand überzugehen. Es läßt sich dieses aus einer Beobachtung von Tissier folgern, nach welcher schwefelsaures und salpetersaures Kupferoxyd nicht durch Aluminium zersetzt werden, während es aus Kupferchlorid, oder aus einer Lösung der obigen Salze, wenn sie mit Kochsalz gemischt werden, metallisches Kupfer fällt. Salpetersaures Silberoxyd wird dagegen nach Hirzel vollständig durch Aluminium reducirt.

Unter gewöhnlichen Umständen läßt sich das Aluminium nicht amalgamiren, es wird vom Quecksilber ebenso wenig, wie Eisen und Platin benetzt. Nach Cailletet geht es aber leicht eine Verbindung mit Quecksilber ein, wenn man es trocken mit Ammoniumamalgam oder unter Zusatz von Wasser mit Natriumamalgam behandelt. Er schreibt dem dabei frei werdenden Wasserstoffgase eine die Amalgamation einleitende Rolle zu. Nach Tissier ist es jedoch nur erforderlich, das Aluminium mit Natronlösung zu befeuchten und es so in Quecksilber zu tauchen, um augenblicklich eine Amalgamation zu haben. Durch einen dünnen Ueberzug von Amalgam werden alle Eigenschaften des Aluminiums verändert. An der Luft oxydirt sich das Amalgam augenblicklich, verliert seinen Glanz und verwandelt sich unter Erwärmung in Thonerde und Quecksilber. Durch Wasser wird es sofort zu Thonerde und Quecksilber. Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen.

Das Atomgewicht des Aluminiums ist 13,7, sein chemisches Zeichen Al.

Darstellung und Fabrikation. Die Aluminiumgewinnung ist bis jetzt noch verhältnißmäßig sehr beschränkt, wegen der mannigfachen dabei zu überwindenden Schwierigkeiten; doch ist man in dem kurzen Zeitraum von ungefähr sechs Jahren schon dahin gekommen, Quantitäten davon in den Handel zu bringen, die allerdings höchst unbedeutend sind im Vergleich zu der großen Anwendungsfähigkeit des Metalls, die aber doch hinreichen, um das Aluminium, von dessen Existenz früher nur die Chemiker wußten, und von denen auch nur wenige es je gesehen hatten, zu einem allgemein bekannten Metall zu machen, in dessen Besitz sich Jeder leicht setzen kann. Soll das Aluminium, wie es sehr zu wünschen ist, zu etwas Anderem als zur Darstellung von Modeartikeln und zur Anfertigung wissenschaftlicher Instrumente verwandt werden, so muß seine Gewinnung noch bedeutend vereinfacht, womöglich mit billigeren Rohstoffen ausführbar werden. Im Princip arbeitet man noch heute nach derselben Methode wie Wöhler im Jahre 1827; nur durch die verbesserten Gewinnungsmethoden des Natriums, die wir Bd. III. S. 1258 beschrieben haben, ist es möglich geworden, dieselben Operationen so im Großen auszuführen, daß einige Fabriken im Stande sind, täglich einige Pfunde des neuen Metalls zu liefern. Wenn man dem Aluminium nicht jede Zukunft absprechen will, so muß man den heutigen Standpunkt seiner Fabrikation als den ersten Anfang einer neuen Industrie betrachten und die allmälige Entwicklung derselben abwarten. Ebenso wie der Besitz und Gebrauch des Glases lange Zeit ein Privilegium der Reichsten war, während es jetzt einen nicht mehr zu entbehrenden Gegenstand des täglichen Lebens ausmacht, so müssen wir auch erwarten, daß dieser neue Industriezweig sich gewaltig entfalten wird, und zwar, bei den großartigen uns jetzt zu Gebote stehenden Hülfsmitteln, in kurzer Zeit. Es kann daher die Beschreibung der Darstellung und Fabrikation des Aluminiums nur als eine historische Skizze bezeichnet werden, und es wird gerechtfertigt sein, diese vom ersten Versuche an zu verfolgen.

Der erste Gedanke an die Abscheidbarkeit eines Metalls aus der Thonerde ging von Davy aus. Er versuchte im Jahre 1807 die Thonerde durch den elektrischen Strom zu zersetzen, ohne jedoch dabei zu einem Resultate zu kommen. Die Unmöglichkeit dieser Zersetzung ist in neuerer Zeit bestätigt. Im Jahre 1824 stellte Oersted das Chloraluminium dar und versuchte es mit Kaliumamalgam zu zersetzen; er erhielt dabei einen Körper, der bei der Destillation Quecksilber abgab, unter Zurücklassung eines weißen, glänzenden, dem Zinn ähn-

lichen Metallklumpens. Wöhler wiederholte, auf Oersted's Veranlassung, diese Versuche 1827, konnte dabei aber dieses weiße Metall nicht wieder erhalten. Das Mißlingen der Wöhler'schen Versuche war nicht zu mißdeuten, so lange man von der Ansicht ausging, daß das Aluminium unter keinen Umständen amalgamationsfähig sei (s. S. 5). Was dann der Metallklumpen Oersted's gewesen sei, bleibt räthselhaft. Seitdem aber durch Cailletet und Tiffier (s. S. 5) die leichte Amalgamirung des Aluminiums, sobald es mit Natriumamalgam und Wasser, oder nur mit Natronhydrat und Quecksilber zusammenkommt, nachgewiesen ist, so ist es mehr als fraglich, ob nicht wirklich Oersted der Erste gewesen ist, der Aluminiumamalgam und compactes Aluminium in den Händen gehabt hat. Es wäre dieses dadurch zu erklären, daß Oersted mit einem Chloraluminium gearbeitet habe, welches etwas Feuchtigkeit enthielt, während Wöhler mit absolut trockenen Substanzen operirte und folglich kein Amalgam erhalten konnte, da die Gegenwart des Wassers dazu erforderlich ist; oder indem das Kaliumamalgam, dessen Oersted sich bediente, durch Zersetzung einer Kalilösung durch den elektrischen Strom, nach der Methode von Davy, gewonnen war, und noch etwas wässeriges Kali enthielt, wodurch die Amalgambildung des reducirten Aluminiums eingeleitet wurde.

Wöhler erhielt darauf das Aluminium, indem er Chloraluminium und Kalium in einem kleinen Porzellantiegel über einander schichtete, den Deckel des Tiegels mit einem Draht befestigte, weil sonst die Masse durch die heftige Einwirkung umhergeschleudert worden wäre, und dann allmälig erhitzte. Bei hinreichend gesteigerter Hitze erfolgte die Zersetzung des Chloraluminiums plötzlich unter heftigem Erglühen des Tiegels. Nach dem Erkalten konnte das in Gestalt eines feinen grauen Pulvers abgeschiedene Aluminium durch Waschen mit Wasser von dem Chlorkalium getrennt werden.

Nach der neuern Methode von Wöhler (vom Jahre 1845) bringt man Chloraluminium in ein am hinteren Ende geschlossenes Rohr von Eisen oder Platin, ohne jedoch das Rohr bis mehr als zur Hälfte damit zu füllen. In den vordern leeren Theil schiebt man mehrere mit Kalium gefüllte Schiffchen von Platin und erhitzt dann das ganze Rohr so weit, daß das Chloraluminium verflüchtigt wird und in Dampfform mit dem Kalium in Berührung kommt. Die Dämpfe des Chloraluminiums werden dabei von dem Kalium absorbirt und unter Bildung von Chlorkalium zu metallischem Aluminium reducirt, welches sich nach dem Erkalten in Form kleiner Kügelchen aus dem Chlorkalium auswaschen läßt. Ebenso erhält man es auch, wenn man einen geräumigen Schmelztiegel mit Chloraluminium lose anfüllt und in dieses einen kleinen Tiegel mit Kalium eindrückt. Verschließt man beide mit einem Deckel und erhitzt rasch zum Glühen, so findet man später die Aluminiumkügelchen in Chlorkalium eingeschlossen in dem innern Tiegel.

Im Februar 1854 machte darauf Deville, mit Uebergehung von Wöhler's Arbeit vom Jahre 1845, der Pariser Akademie die Mittheilung, man könne das Aluminium in Form von Kügelchen erhalten, wenn man nach Wöhler's alter Methode (vom Jahre 1827) arbeite, mit dem Unterschiede, daß man statt des Kaliums Natrium anwende und die geschmolzene Masse von Chlornatrium, welche das pulverförmige Aluminium enthält, bis zum lebhaften Rothglühen erhitze. Die dabei zurückbleibende, vom überschüssigen Chloraluminium freie Salzmasse soll sauer reagiren und die Aluminiumkügelchen umschließen. Nach einer Charakteristrung des vermeintlich neuen Metalls und Prophezeiung der allgemeinen Anwendbarkeit desselben schloß er seine Mittheilung mit den Worten: „Ich habe Grund zu hoffen, daß das Aluminium bald in allgemeinen Gebrauch kommen werde, denn das Chloraluminium wird bei hoher Temperatur leicht durch die gewöhnlichen Metalle zersetzt, und ich bin jetzt damit beschäftigt, Versuche im größern Maßstabe anzustellen, um die Frage in praktischer Hinsicht zu lösen." Die dazu erforderlichen Geldsummen wurden von der Akademie zur Verfügung gestellt.

Im August 1854 machte Deville der Akademie eine zweite Mittheilung, worin er einige nähere Eigenschaften des Aluminiums und zugleich zwei verschiedene Bereitungsmethoden anführt, von denen die eine auf die Zersetzbarkeit des Chloraluminiums durch Natrium, die andere auf die Abscheidung des Metalls aus demselben Salze durch den galvanischen Strom basirt ist. Die früher hervorgehobene leichte Zersetzbarkeit des Chloraluminiums durch die gewöhnlichen Metalle wird aber weder hier noch später wieder erwähnt.

Die Zersetzung mittelst Natrium wird folgendermaßen ausgeführt:

Man bringt in eine dicke Glasröhre von 3 bis 4 Centimeter Durchmesser 200 bis 300 Grm. Chloraluminium, welches man zwischen zwei Asbestpfropfen einschließt, und leitet luftfreies, trockenes Wasserstoffgas hindurch, wobei man das Chloraluminium schwach erwärmt, um Chlorwasserstoffsäure, Chlorsilicium, Chlorschwefel, die stets in geringen Mengen im Chloraluminium enthalten sind, zu verflüchtigen. In die mit Wasserstoff gefüllte Röhre bringt man einige möglichst große Schiffchen, von denen jedes einige Gramme getrocknetes und von Steinöl befreites Natrium enthält. Darauf erhitzt man das Natrium bis zum Schmelzen, bewirkt durch stärkeres Erhitzen eine Verdampfung des Chloraluminiums, dessen Dämpfe über das Natrium streichen müssen und von diesem unter heftigem Erglühen absorbirt und reducirt werden. Die Operation ist beendigt, wenn alles Natrium verschwunden ist und das gebildete Chlornatrium genug Chloraluminium absorbirt hat, um mit diesem vollständig gesättigt zu sein. Das Aluminium ist dann in Aluminium-Natriumchlorid, einem leicht schmelzbaren und flüchtigen Doppelsalz, eingeschlossen. Die Schiffchen werden darauf aus der Glasröhre genommen und in einem Porzellanrohre im Wasserstoffstrome so lange zum starken Glühen erhitzt, bis keine Dämpfe des Doppelsalzes mehr entweichen. Man findet dann nach dem Erkalten in jedem Schiffchen das Aluminium zu einer oder zwei Kugeln zusammengeschmolzen. Man wäscht dieselben mit Wasser, welches noch eine kleine Menge des sauer reagirenden Doppelsalzes

und braunes Silicium, welches aus den Röhren aufgenommen wurde, fortnimmt. Um eine größere Anzahl von Kügelchen zu einem Stück zusammenzuschmelzen, bringt man sie in eine Porzellanschale, fügt als Flußmittel Aluminium-Natriumchlorid hinzu und erhitzt in einer Muffel bis zum Schmelzpunkt des Silbers, wobei die Kügelchen zu einem glänzenden Stück zusammenfließen, welches man nach dem Erkalten mit Wasser wäscht. Endlich erhitzt man das Metall nochmals in einem bedeckten Porzellantiegel zum Schmelzen, wobei ein Rest des Doppelsalzes, mit dem das Metall stets imprägnirt bleibt, verflüchtigt wird.

Ehe diese Arbeit veröffentlicht wurde, erschien eine Abhandlung von Bunsen über die elektrolytische Darstellung des Aluminiums. Er bedient sich dazu des Aluminium-Natriumchlorids, welches er ganz auf dieselbe Weise zersetzt, wie das Magnesium-Kaliumchlorid. Die Beschreibung der Methode haben wir beim Magnesium (Bd. III. S. 525 ff.) gegeben. Die Reduction gelingt nach Bunsen leichter wie die des Magnesiums. Um das dabei sich zuerst pulverförmig abscheidende Aluminium zusammenzuschmelzen, trägt man nach und nach Kochsalz in die geschmolzene Masse und steigert die Hitze allmälig bis nahe zum Schmelzpunkt des Silbers. In der Salzmasse sind dann nach dem Erkalten eine Anzahl von Metallkugeln vertheilt, die man durch Wasser vom anhängenden Salze befreit und nach dem Abtrocknen in einen bis zur Weißgluth erhitzten, mit geschmolzenem Kochsalz gefüllten Tiegel wirft, in dem sie zu einem einzigen Regulus zusammenfließen. Ohne dieser Arbeit zu erwähnen, giebt dann Deville den zweiten Theil seiner Mittheilungen folgendermaßen:

Man zersetzt mittelst des galvanischen Stromes das Aluminium-Natriumchlorid. Zur Bereitung des Aluminiumbades vermischt man 2 Th. Chloraluminium mit 1 Th. wasserfreiem Kochsalz in einer Porzellanschale und erhitzt auf 200°, wobei die Verbindung unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Man erhält dabei ein sehr flüssiges Liquidum, welches bei 200° nicht flüchtig ist. Die Flüssigkeit bringt man in einen glasirten Porzellantiegel, den man auf einer Temperatur von 200° erhält. Als negative Elektrode dient ein Platinblech, auf welchem sich das Aluminium, mit etwas Kochsalz als grauer Ueberzug, ablagert. Die positive Elektrode ist eine Spitze von compacter Kohle, die von dem Platinblech durch eine poröse, ebenfalls mit geschmolzenem Doppelsalz gefüllte Zelle getrennt ist. An der Kohlenspitze entweicht Chlor, außerdem scheidet sich Chloraluminium daran ab. Um letzteres nicht zu verlieren, fügt man von Zeit zu Zeit etwas Chlornatrium zu dem Inhalt der porösen Zelle. Die Zersetzung des Doppelsalzes gelingt schon durch zwei Elemente. Sobald sich auf dem Platinblech eine gewisse Menge des metallhaltigen Niederschlages abgesetzt hat, nimmt man das Blech heraus, läßt erkalten, entfernt die Salzkruste und bringt es von Neuem in den Apparat. Die Salzmasse wird in einem Porzellantiegel geschmolzen, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, wobei das Salz sich löst und pulverförmiges Aluminium gewonnen wird. Das letztere vereinigt man durch wiederholte Schmelzungen unter Zusatz des Doppelsalzes zu einem Regulus.

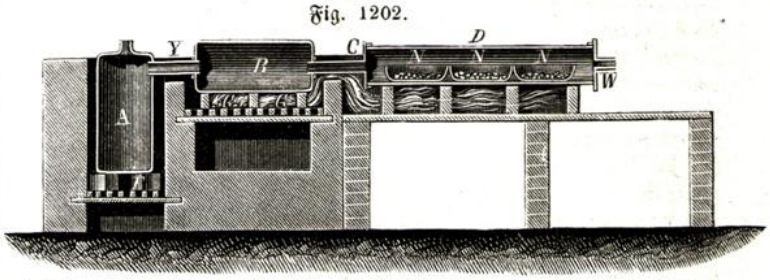
Eine dritte Mittheilung Deville's an die Akademie erfolgte im Juni 1855, sie enthielt einige Angaben über Gewinnung von Chloraluminium und Natrium.

Endlich im April 1856 erschienen die ersten zusammenhängenden Angaben Deville's über Darstellung von Natrium (s. Bd. III. S. 1258), Chloraluminium (siehe dieses) und Aluminium.

Die Reduction des Aluminiums beschreibt er wie folgt:

Das rohe Chloraluminium wird in den Cylinder *A* (Fig. 1202) gebracht und mittelst der Feuerung *F* erhitzt; es verdampft leicht und gelangt durch das Rohr *Y* in den Cylinder *B*, welcher 60 bis 80 Kilogr. eiserne Nägel enthält und durch die Feuerung *G* zum dunklen Rothglühen erhitzt wird. Das metallische Eisen hält das in dem Chloraluminium enthaltene Eisenchlorid zurück, indem es dasselbe in das wenig flüchtige Eisenchlorür verwandelt. Ebenso hält es die durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf das Chloraluminium gebildete Salzsäure zurück; außerdem zersetzt es auch den Chlorschwefel, mit dessen Bestandtheilen es Eisenchlorür und Schwefeleisen bildet. Die kleinen Partikel von Eisenchlorür, welche der Dampf mit fortreißt, setzen sich in dem weiten Rohr *C* ab. Der Chloraluminiumdampf gelangt aus *B* in den gußeisernen Cylinder *D*, in welchem drei nachenförmige gußeiserne Schalen *N* stehen, deren jede mit 500 Grm. Natrium beschickt wird. Das Rohr *C* wird auf einer Temperatur von 200 bis 300° erhalten, welche hinreicht, um die Verdichtung des Chloraluminiums zu verhindern, während bei derselben das Eisenchlorür nicht verdampft. Der Cylinder *D* wird soweit erhitzt, daß er an seiner untern Seite kaum dunkelroth glühend ist; die Reaction zwischen dem Chloraluminium und dem Natrium ist so lebhaft, daß man oft genöthigt ist, das Feuer ganz wegzunehmen. Wenn das Chloraluminium mit dem Natrium zusammentrifft, bildet sich Chlornatrium und es wird Aluminium frei. Das Chlornatrium verbindet sich alsdann mit dem Ueberschuß des Chloraluminiums zu dem bekannten Doppelsalz, welches flüchtig genug ist, um in die nächste Schale zu verdampfen, wo das darin enthaltene Chloraluminium ebenfalls durch das Natrium zersetzt wird. Die Reaction beginnt in einer Schale immer erst, nachdem sie in der vorhergehenden beendigt ist. Sie ist in sämmtlichen Schalen beendet, wenn man beim Oeffnen des Deckels *W* wahrnimmt, daß das Natrium in der letzten Schale gänzlich in eine

Fig. 1202.



warzenförmige schwarze Masse verwandelt ist, welche von einer farblosen Flüssigkeit (Aluminium-Natriumchlorid) umgeben ist. Man nimmt dann die Schalen heraus und ersetzt sie sofort durch andere. Die herausgenommenen Schalen deckt man zu und läßt sie erkalten.

Den Inhalt der Schalen bringt man nachher in eiserne Töpfe oder thönerne Tiegel, die im Natriumofen (Bd. III. S. 1259) erhitzt werden, bis die Masse vollständig geschmolzen ist und das Doppelsalz zu verdampfen beginnt. Meistens erfolgt die Reaction zwischen dem Chloraluminium und dem Natrium in den Schalen nicht vollständig, weil das Natrium zum Theil von dem entstandenen Chlornatrium umhüllt wird. Aber das am obern Theile der Schalen befindliche Aluminium-Natriumchlorid reicht stets hin, um beim Erhitzen der Masse in den Töpfen oder Tiegeln das darin noch vorhandene Natrium ebenfalls in Chlornatrium umzuwandeln, so daß man in den Tiegeln zuletzt Aluminium mit einem großen Ueberschuß von Chloraluminium hat, was für das Gelingen der Operation unerläßlich ist.

Wenn die Töpfe oder Tiegel erkaltet sind, findet man in ihrem obern Theile eine Schicht fast reines Chlornatrium, die man wegnimmt; im untern Theile Kügelchen von mehr oder weniger reinem Aluminium, die man durch Waschen mit Wasser absondert. Unglücklicher Weise wirkt aber dieses Wasser, indem es das Chloraluminium des Flußmittels auflöst, sehr rasch zerstörend auf das Metall, so daß nur noch diejenigen Aluminium-Kügelchen übrig bleiben, welche größer als ein Stecknadelknopf sind. Man sammelt diese, trocknet sie, bringt sie in einen thönernen Tiegel, erhitzt denselben zum Rothglühen und zerdrückt die Kügelchen, wenn sie zu schmelzen beginnen, mittelst eines thönernen Spatels. Dabei vereinigen sie sich zu einer geschmolzenen Masse, die man nun in eine Form ausgießt.

Sollte das Natrium in Folge mißlungener Darstellung von der sich dabei bildenden schwarzen Masse enthalten, so muß man diese vor seiner Anwendung zur Aluminiumfabrikation sehr sorgfältig auslesen, weil sie sonst cyansaure Salze oder Cyanide bilden würden, welche sich in Berührung mit Wasser zersetzen, Ammoniak erzeugen und dadurch Verlust an Aluminium herbeiführen würden. Man muß sich wohl hüten, Aluminium, welches überschüssiges Natrium enthält, zusammenzuschmelzen, denn die Masse würde sich entzünden. Solches Aluminium muß unter Zusatz von etwas Aluminium-Natriumchlorid geschmolzen werden.

Diese Apparate haben nach Deville's eigener Angabe manches Mangelhafte, sie sind daher später wieder abgeschafft. Nach einem Bericht von Dumas an die Akademie (vom October 1856) gab man es später ganz auf, das dampfförmige Chloraluminium auf Natrium wirken zu lassen, sondern wandte gleich von vornherein das Doppelsalz an, welches man, mit Natrium vermischt, mit einer Schaufel in einen rothglühenden Flammofen wirft. Die Reaction soll dabei so ruhig erfolgen, daß man diese Operation ohne alle Gefahr im Großen ausführen kann. Man gewinnt dabei das Aluminium in Platten, in Kügelchen oder pulverförmig und kann es dann entweder auf mechanischem Wege oder durch Wasser vom Kochsalz trennen.

Mit der Anwendung des Chloraluminiums oder des Natrium-Aluminiumchlorids ist stets die Unannehmlichkeit verbunden, daß beide mit Begierde Feuchtigkeit absorbiren und daher kaum vollkommen wasserfrei zu erhalten sind. Die Feuchtigkeit wirkt aber zersetzend auf das Chloraluminium und macht beim Erhitzen Salzsäure frei unter Abscheidung von Thonerde. Die Thonerde wird bekanntlich nicht vom Natrium reducirt, sondern umhüllt die sich abscheidenden Kügelchen des Metalls mit einer feinen Haut, welche ihr Zusammenfließen in hohem Grade erschwert. Bei Versuchen, die Deville gemeinschaftlich mit Morin und Debray anstellte, fand sich, daß diese Thonerde leicht von Fluoriden gelöst wird und daß daher ein Zusatz von Fluorcalcium, oder Flußspath, die Gewinnung des Metalls bedeutend erleichtert. Sie arbeiteten daher mit folgender Mischung:

Aluminium-Natriumchlorid	400	Grm.
Kochsalz	200	„
Flußspath	200	„
Natrium	75—80	„

Das Doppelsalz wird kurz vor der Anwendung geschmolzen und fast zum Rothglühen erhitzt, das Kochsalz scharf geglüht oder geschmolzen, der Flußspath gepulvert und scharf getrocknet. Das Doppelsalz und das Kochsalz wird gröblich zerstoßen und mit dem Flußspathpulver gemischt, darauf abwechselnde Schichten des Salzgemenges und Natriumscheiben in einen Tiegel gebracht und das Ganze mit einer Schicht Kochsalz bedeckt.

Anfangs erhitzt man gelinde, bis die heftige Reaction vorüber ist, darauf stärker bis nahe zum Schmelzpunkt des Silbers, ohne diesen jedoch zu erreichen. Man rührt die geschmolzene Masse anhaltend mit einem Thonstabe um und gießt auf eine recht trockene Kalksteinplatte aus. Zuerst fließt aus dem Tiegel eine sehr flüssige, farblose Schlacke ab, darauf eine graue, etwas breiförmige Masse, welche Aluminiumkörnchen enthält und die man gleich von vornherein von der ersten Schlacke trennt; zuletzt fließt eine Masse von Aluminium aus, deren Gewicht, wenn die Operation gut gelungen ist, wenigstens 20 Grm. betragen muß. Durch Zerreiben und Absieben der grauen Masse gewinnt man noch 5 bis 6 Grm. mehr oder weniger große Kügelchen. Diese sammelt man und bringt sie, wenn sich nach mehreren Operationen eine größere Menge davon angehäuft hat, in einen rothglühenden Tiegel, worin man sie durch Umrühren mit einem Thonstabe zu vereinigen sucht und sie dann zu einem Barren ausgießt.

Man gewinnt somit aus 75 Grm. Natrium 25 Grm. Aluminium, es kommen also auf 1 Th. Aluminium 3 Th. Natrium, während man nach der Theorie nur $2\frac{1}{2}$ Th. gebrauchen sollte. Der Verlust beträgt 5 Grm. Aluminium, welches in Form so kleiner Kügelchen in der grauen Schlacke vertheilt ist, daß man sie nicht von der Schlacke trennen kann.

Zu diesen Versuchen diente ein sehr reiner Flußspath, der fast völlig frei von Kieselsäure war. Die Tiegelwände waren, um sie vor der Einwirkung der Schmelze zu schützen und zu verhindern, daß kein Silicium in das Aluminium überging, mit einer Schicht

von Thonerde ausgekleidet. Dieser Ueberzug wird aus einem breiförmigen Gemenge von geglühter Thonerde und reinem Kalkaluminat dargestellt. Das letztere wird durch starkes Glühen von gleichen Theilen wasserfreier Thonerde und Kreide gewonnen. 4 Th. geglühte Thonerde und 1 Th. Kalkaluminat werden fein gepulvert, durch ein Seidensieb geworfen und mit wenig Wasser angerührt. Der dicke Brei wird mit einem Porzellanpistill rasch über die Wände des Tiegels verbreitet und so lange gerieben, bis er eine vollständige Politur erlangt hat. Der Tiegel wird getrocknet und zum Rothglühen gebracht, um den Ueberzug zu erhärten, welcher vollständig unschmelzbar ist und die Kieselsäure des Tiegels vor der Einwirkung des Flußspaths und des Aluminiums schützt. Die Tiegel können mehrmals benutzt werden, wenn man sie nur im heißen Zustande, sobald man eine Schmelze ausgegossen hat, von Neuem beschickt.

Die Ausführung dieser Methode erfordert manche Vorsichtsmaßregeln und gelingt nur, wenn man eine gewisse Fertigkeit darin erlangt hat. Sie wird aber weit leichter und einfacher, wenn man statt des Flußspaths dieselbe Menge Kryolith (siehe unten) anwendet. Die Ausbeute steigert sich dadurch nicht beträchtlich, die Arbeit wird aber bedeutend vereinfacht. Bei einem Versuche wurden mit 76 Grm. Natrium ein Barren von 28 Grm. und 4 Grm. Aluminium in Körnern erhalten, oder 1 Th. Aluminium von 2,8 Natrium.

Das so gewonnene Metall ist sehr rein und enthält höchstens geringe Mengen von Eisen, von denen das Chloraluminium sehr schwer zu befreien ist.

Hiermit schließen die über diese Methode an die Akademie gerichteten Mittheilungen Deville's. Er hält damit die Aufgabe vom wissenschaftlichen Standpunkte gelöst und erklärt, es sei Sache der Praxis, sie weiter auszubilden. Erst im Jahre 1859, nachdem schon ein Jahr vorher die Gebrüder Tissier eine Monographie über das Aluminium veröffentlicht hatten (L'Aluminium et les Métaux alealins, Paris, Lacroix et Baudry 1858), erschien von Deville eine größere Arbeit, in welcher zwar seine früheren Versuche und die Anderer mit großer Genauigkeit mitgetheilt sind, in welcher aber die für den Techniker werthvollen genaueren Angaben und Zeichnungen von in der Praxis zu gebrauchenden Apparaten fehlen (De l'Aluminium etc. Paris, Mallet-Bachelier 1859).

Von dieser Methode sind bis jetzt zwei Verbesserungsvorschläge bekannt geworden. Der erste von den Gebrüdern Rousseau und P. Morin, in England für Newton patentirt, besteht darin, daß man einen Flammofen anwendet, dessen Herd so eingerichtet ist, daß das Metall in dem Maße, wie es reducirt wird, sich in einer Vertiefung der Sohle ansammeln kann. Sie mischen die Substanzen in dem Verhältniß von 100 Th. Aluminium-Natriumchlorid, 50 Th. Flußspath und 20 Th. Natrium und bringen sie in den vorher zum Rothglühen erhitzten Ofen. Nachdem der Rost gut mit Kohlen beschickt ist, schließt man den Ofen. Die Reaction findet darauf Statt, das Aluminium vereinigt sich dabei zu einer Masse und sammelt sich in der Vertiefung des Herdes, von wo man es abfließen lassen kann.

Der zweite Vorschlag wurde Gerhardt in London patentirt. Nach ihm soll man eine höhere Ausbeute an Aluminium erhalten, wenn man die Mischung des Doppelsalzes mit Natrium in dem Augenblick, wo man sie in den Flammofen bringt, mit einer Schicht geschmolzenem Kochsalz überdeckt. Er wendet dazu einen Flammofen mit zwei über einander liegenden Herden an, von denen der untere zur Reduction, der obere zum Schmelzen des Kochsalzes dient. Sobald der untere beschickt ist, läßt man das geschmolzene Kochsalz aus dem obern in diesen abfließen, so daß sein Inhalt davon vollständig bedeckt wird.

Gehen wir in dieser geschichtlichen Nachweisung um einige Zeit zurück, so finden wir 1855 eine Arbeit von H. Rose, „über eine neue und vortheilhafte Darstellung des Aluminiums". Veranlaßt durch die nicht geringen Schwierigkeiten der Bereitung des Chloraluminiums und durch die sonstigen mancherlei Unannehmlichkeiten, welche die Arbeiten mit diesem Körper mit sich führen, wandte Rose schon früh seine Aufmerksamkeit auf die Fluorverbindung des Aluminiums und dessen Doppelsalz mit Fluornatrium, welche sich leicht darstellen lassen und sich gegen Natrium, wie vorauszusehen war, ebenso verhalten mußten wie das Chlordoppelsalz. Dieses Aluminium-Natriumfluorid war damals den Mineralogen als ein sich selten findender Körper unter dem Namen Kryolith bekannt. Ein außerordentlich glücklicher Zufall wollte es, daß gerade zu der Zeit in Grönland ein so mächtiges Lager dieses Minerals entdeckt wurde, daß 1 Ctnr. davon gleich Anfangs zu dem billigen Preise von 3 Thlrn. angeboten werden konnte. Der Erfolg dieser Versuche und die massenhafte Gewinnung des Kryoliths trugen ganz wesentlich dazu bei, einen Aufschwung der Fabrikation möglich zu machen. Bei der großen Wichtigkeit dieser Arbeit wollen wir sie in wenig verkürztem Auszuge mittheilen:

Zu den Versuchen dienten kleine Tiegel von Gußeisen von $1\frac{3}{4}$ Zoll Höhe und $1\frac{3}{8}$ Zoll oberem Durchmesser. In diesen wurde das feine Pulver des Kryoliths, mit dünnen Scheiben von Natrium geschichtet, festgestampft und mit einer Decke von Chlorkalium bedeckt, der Tiegel wurde mit einem gut passenden Porzellandeckel verschlossen. Von allen Flußmitteln bewährte sich das Chlorkalium am besten, es hat von allen, die angewandt werden können, das geringste spezifische Gewicht, was bei der so geringen Dichtigkeit des Aluminiums von Wichtigkeit ist. Dabei schmilzt es mit dem Fluornatrium zu einer leichter schmelzbaren Masse zusammen, als dieses für sich. Es wurden gewöhnlich gleiche Theile Chlorkalium und Kryolith angewandt und auf 5 Th. des letztern 2 Th. Natrium genommen.

Das Ganze wurde darauf einer starken Rothgluth vor einem Gebläse ausgesetzt, in welchem atmosphärische Luft mit Leuchtgas durch Röhren getrieben wird, die nach dem Princip der Daniell'schen Röhre beim Knallgasgebläse construirt sind. Am zweckmäßigsten scheint es zu sein, die Rothgluth eine halbe Stunde und nicht länger zu unterhalten, während dabei der Tiegel sorg-

fältig bedeckt bleibt. Das Ganze ist dann gut geflossen. Nach dem gänzlichen Erkalten bringt man, so gut es geht, vermittelst eines Meißels das Geschmolzene aus dem Tiegel, was besonders durch Hammerschläge auf die Außenseite sehr befördert wird. Der Tiegel kann noch mehrere Male zu neuen Schmelzungen benutzt werden, endlich zerbricht er durch die Schläge, denen er ausgesetzt worden ist.

Die geschmolzene Masse wird mit Wasser übergossen, wobei gewöhnlich gar keine, bisweilen eine kaum merkliche Gasentwicklung stattfindet. Die kleine Menge des entweichenden Wasserstoffgases hat denselben unangenehmen Geruch wie das Gas, welches bei der Lösung des Gußeisens in Salzsäure sich bildet.

Durch die Schwerlöslichkeit des Fluornatriums erweicht sich die geschmolzene Masse nur langsam. Durch den Zusatz des Chlorkaliums hat sich die Schwerlöslichkeit etwas gemildert. Nach 12 Stunden sind die Klumpen so erweicht, daß man nach Abziehen der Flüssigkeit sie mit einem Pistill in einem Porzellanmörser zerdrücken kann. Man findet dann größere Kugeln von Aluminium von 0,3 bis 0,5 Grm. Gewicht (bei Anwendung von 10 Grm. Kryolith), welche man absondert. Die kleineren Kugeln können von der zugleich immer gebildeten Thonerde und dem unzersetzten Kryolith nicht gut durch Schlämmen getrennt werden, weil diese schwerer als jene sind. Man behandelt das Ganze in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure, wodurch zwar die geglühte Thonerde nicht gelöst wird, aber die Aluminiumkugeln ihren metallischen Glanz erhalten. Man trocknet sie und nach dem Trocknen trennt man die feine Thonerde und das unzersetzt gebliebene Kryolithpulver durch Reiben auf Mousselin von den kleinen Metallkugeln, welche auf dem Zeuge zurückbleiben.

Das Uebergießen der geschmolzenen Masse mit Wasser geschieht in Platin- oder Silberschalen. Man hüte sich dazu Porzellanschalen anzuwenden, weil deren Glasur durch die Lösung des Fluornatriums sehr angegriffen wird.

Die kleinen Kugeln des Aluminiums können in einem kleinen bedeckten Porzellantiegel unter einer Decke von Chlorkalium vor dem Gebläse zusammengeschmolzen werden. Sie ohne ein Flußmittel zusammenzuschmelzen, gelingt nicht, man kann die kleinen Kugeln nicht wie kleine Silberkugeln zusammenschmelzen, denn wenn auch das Aluminium scheinbar durch's Glühen beim Zutritt der Luft sich nicht oxydirt, so überzieht es sich doch dabei mit einer fast unsichtbaren Oxydhaut, welche das Zusammenfließen verhindert.

Das Zusammenschmelzen unter einer Decke von Chlorkalium ist immer mit einem Verluste von Aluminium verbunden. Eine Aluminiumkugel von 3,85 Grm. verlor durch das Schmelzen unter Chlorkalium 0,05 Grm. Das Chlorkalium enthielt nach dem Lösen in Wasser keine Thonerde, wovon aber eine geringe Menge sich ungelöst absonderte. Ein anderer Theil des Aluminiums hatte unstreitig das Chlorkalium zersetzt, es mußte sich Chloraluminium und Kalium durch Schmelzen verflüchtigt haben.

Um diese Verluste zu vermeiden, wurde die Methode von Deville befolgt und die Kügelchen in einem bedeckten Porzellantiegel unter einer Decke von Aluminium-Natriumchlorid geschmolzen. Das Salz wurde zuerst geschmolzen und dann die Kugeln des Aluminiums in das geschmolzene Salz gebracht. Man hat dabei keinen, oder nur höchst geringen Verlust.

Wird das Aluminium unter einer Decke von Chlorkalium geschmolzen, so ist seine Oberfläche nicht vollkommen glatt, sondern hat kleine Vertiefungen, was nicht der Fall ist, wenn es unter Aluminium-Natriumchlorid geschmolzen ist.

Die Darstellung des Aluminiums wurde noch auf verschiedene Weise abzuändern versucht, ohne jedoch dadurch zu einem bessern Resultat zu kommen. Es wurde oft das Natrium allein auf den Boden des Tiegels gelegt, darüber das Kryolith und hierüber endlich das Chlorkalium. Man konnte dann bemerken, daß viel Natriumdämpfe entwichen und mit starker gelber Flamme brannten, was nicht der Fall war, wenn das Natrium, in dünne Scheiben geschnitten, mit dem Kryolithpulver geschichtet ist, in welchem Falle der Proceß sehr ruhig von Statten geht. Im Anfang, wenn der Tiegel zu glühen beginnt, wird er plötzlich stark glühend, wenn die Zersetzung der Verbindung erfolgt. Die Hitze darf dann nicht geschwächt werden, sondern muß eine halbe Stunde lang auf demselben Grade erhalten werden. Bei längerem Erhitzen würde man durch Einwirkung des Chlorkaliums auf das Aluminium Verluste erleiden. Auch werden durch sehr langes Erhitzen die Kugeln des Aluminiums nicht größer, dieses ist nur durch sehr intensive Erhitzung zu erreichen. Hört man nach dem starken, freiwilligen Erglühen des Tiegels auf, so ist die Ausbeute außerordentlich gering, weil das Metall sich dann nicht zu Kugeln vereinigt hat, sondern pulverförmig ist und beim Erkalten des Tiegels verbrennt.

Das als Flußmittel benutzte Chlorkalium kann man ohne Nachtheil durch Kochsalz ersetzen, nur muß dann die Hitze höher gesteigert werden.

Statt der eisernen Tiegel kann man auch solche von unglasirtem Steingut anwenden, die letzteren widerstehen aber selten der Einwirkung des Fluornatriums, sondern werden durch dieses beim Erhitzen zerfressen und durchlöchert.

Die Ausbeute an Aluminium ist, wenn auch genau auf dieselbe Weise und mit denselben Mengen der Materialien gearbeitet wurde, stets eine sehr verschiedene gewesen. Niemals erreichte sie die Menge des Metalls, die in dem angewandten Kryolith enthalten war. Derselbe enthält 13 Proc. Aluminium. Im günstigsten Falle wurden 60 Proc. von dem im Kryolith enthaltenen Aluminium gewonnen, wenn aber auch nur 30 bis 45 Proc. erhalten wurden, so mußte die Ausbeute noch eine günstige genannt werden, manche Versuche lieferten nur 20 Proc.

Diese so sehr verschiedenen Resultate hängen von mehreren Umständen ab, vorzüglich indessen von dem Grade der Erhitzung. Je stärker dieselbe ist, desto mehr vereinigen sich die kleinen Kügelchen zu größeren und desto weniger Aluminium bleibt im pulverförmigen Zustand, welches beim nachherigen Erkalten sich zu Thonerde oxydiren kann.

Ungefähr zu gleicher Zeit stellte Dr. Percy in England Aluminium aus Kryolith dar und legte Proben davon in einer Versammlung der Royal Institution am 20. Mai 1855 vor.

Deville gab darauf folgende Vorschrift zur Reduction des Aluminiums aus dem Kryolith: Man bringt in einen Porzellantiegel abwechselnde Schichten von feingepulvertem Kryolith, der mit etwas Kochsalz vermischt ist und Natrium. Man stellt den Porzellantiegel in einen hessischen Tiegel und unterhält lebhafte Rothgluth bis zum Schmelzen der Masse. Man rührt die geschmolzene Masse mit einem thönernen Stabe um und läßt erkalten. Die Gesammtmenge des Aluminiums findet sich nach dem Erkalten in Form eines einzigen Regulus am Boden der geschmolzenen Masse. Während der Schmelzung entwickelt sich ein brennbares Gas, welches ohne Zweifel Phosphordampf ist, da in dem Minerale Phosphorsäure deutlich nachzuweisen ist. Bei Anwendung eines Porzellantiegels enthält das Aluminium stets Silicium, in eisernen Tiegeln reducirt, ist es stark eisenhaltig.

Der Eisengehalt des von Rose dargestellten Metalls war jedoch nie so hoch, daß seine Eigenschaften dadurch wesentlich modificirt worden wären, sein Aluminium war dehnbar und ließ sich vollkommen gut bearbeiten.

Nach Wöhler kann die Reduction auf folgende Weise, ohne allen Nachtheil im gewöhnlichen thönernen Tiegel ausgeführt werden:

Der Kryolith wird fein gerieben und wohl getrocknet, mit seinem gleichen Gewicht eines Gemenges von 7 Th. Kochsalz und 9 Th. Chlorkalium, die am besten vorher für sich zusammengeschmolzen und gepulvert sind, vermischt und diese Masse in abwechselnden Schichten mit Scheiben von Natrium in einen Tiegel gefüllt und darin stark zusammengedrückt. Auf 50 Grm. des Salzgemenges nimmt man 8 bis 10 Grm. Natrium. Der Tiegel muß vorher stark ausgetrocknet sein. Man stellt ihn nun in einen schon vorher geheizten, gut ziehenden Windofen, umgiebt ihn am besten mit schon glühenden Kohlen und bringt ihn rasch zum vollen Glühen. Im Moment der Reduction hört man gewöhnlich ein Geräusch und es entweicht Natrium, welches mit Flamme verbrennt. Nachdem dieses aufgehört hat, giebt man ungefähr noch eine Viertelstunde lang gutes Feuer, um die Masse in gehörigen Fluß zu bringen, und läßt dann den Tiegel erkalten. Beim Erkalten findet man in der Regel das Aluminium zu einem einzigen blanken Regulus, gewöhnlich mit gestrickt krystallinischer Oberfläche, zusammengeschmolzen; bisweilen finden sich auch noch einzelne kleine Körner, aber nie so klein, daß sie nicht leicht ausgeschlagen werden könnten. Von 50 Grm. des Gemenges, also von 25 Grm. Kryolith wurden stets über 2 Grm. schwere Reguli erhalten. Bei Versuchen mit 100 Grm. des Gemenges wogen die Reguli 2,3 bis 2,4 Grm. Die Ausbeute überstieg daher nicht 33 Proc. vom Aluminiumgehalt des Kryoliths. Da bei den Versuchen stets ziemlich viel Natrium entwich und verbrannte, so scheint daraus hervorzugehen, daß man den Zusatz von Natrium noch verringern kann.

Der Vortheil dieser Methode besteht darin, daß man sich, wie bei der Reduction anderer Metalle, der Thontiegel bedienen kann, daß die Masse leicht schmelzbar ist, ohne die Thontiegel zu durchbohren, und daß das Aluminium frei von Silicium erhalten wird. Bloß mit Kochsalz gelingt die Reduction bei Weitem nicht so gut.

Kleinere Körner von Aluminium kann man auch in einem Porzellantiegel unter einer Decke von Chlormagnesium zusammenschmelzen, welches leichter darstellbar ist wie das Aluminium-Natriumchlorid und welches durch Aluminium nicht zersetzt wird.

In der Fabrik zu Amferville-la-mi-Voie bei Rouen wird gegenwärtig nur mit Kryolith gearbeitet. Das Mineral wird dort gepulvert, mit einer gewissen Menge Kochsalz gemischt und mit Natrium, in dem von Rose angegebenen Verhältniß, in großen Schmelztiegeln geschichtet. Die Tiegel werden in Flammöfen oder Windöfen, die eine hinreichend hohe Temperatur geben können, um das bei der Reduction sich bildende Fluornatrium zu schmelzen, erhitzt. Bei der schweren Schmelzbarkeit des Fluornatriums muß die Temperatur bei dieser Operation höher sein, als wenn man mit dem Aluminium-Natriumchlorid arbeitet. Wenn der Inhalt der Tiegel geschmolzen und vollkommen flüssig geworden ist, gießt man in eiserne Kapseln aus, auf deren Boden man das Metall gewöhnlich zu einer oder einigen Massen vereinigt findet. Es bleibt nur noch übrig, nach dem Erkalten das Aluminium umzuschmelzen und in Barren zu gießen.

Die Anwendung des Kryoliths als Rohstoff zur Aluminiumfabrikation ist von der allergrößten Wichtigkeit, denn ganz abgesehen von den erwähnten mancherlei Unannehmlichkeiten, welche die Manipulationen mit dem Aluminium-Natriumchlorid stets haben, so ist es die wesentliche Preisdifferenz des Rohstoffs, welche unter allen Umständen dem Kryolith den Vorzug verschaffen wird. Der Kryolith wird in so großen Massen gewonnen, daß der Besitzer der Gruben in Grönland sich verbindlich gemacht hat, auf 20 Jahre jährlich 3000 Tons zu einem Preise von 3 Frc. für 100 Kilogr. (also den Centner für 12 Sgr.) bis an die französische Küste zu liefern (Schrötter). Da der Kryolith 13 Proc. Aluminium enthält, so werden bei diesem Preise 100 Pfd. Aluminium im Kryolith 3 Thlr. 2 Sgr. kosten. Nimmt man den ursprünglichen Preis von 3 Thlr. pro Centner an, so kosten die 100 Pfd. Aluminium 23 Thlr. Vergleichen wir dieses mit den Kosten des Chloraluminiums. Das Chloraluminium enthält 20 Proc. und kostet nach Deville 1,25 Frc. pro Kilogr. Es sind demnach in 250 Kilogr. Chloraluminium 100 Pfd. Metall und diese würden also 83⅓ Thlr. kosten. Das im Kryolith enthaltene Aluminium ist daher bei zu Grundelegung des niedrigsten Preises fast 30 Mal, bei dem höchsten Preise fast 4 Mal so billig als das im Chloraluminium enthaltene. Es kommt noch hinzu, daß die Schlacke der Aluminiumfabrikation, bei der man Kryolith anwendet, aus Fluornatrium besteht, welches leicht in Aetznatron oder kohlensaures Natron zu verwandeln ist, während man als Nebenproduct bei dem andern Verfahren nur Kochsalz erhält. Berücksichtigt man die

Preisdifferenz dieser beiden Abfälle, so wird sich ergeben, daß die nebenbei gewonnene Soda fast ganz die Kosten des Kryoliths deckt.

Die obigen Angaben über den Preis und die Menge des zu beschaffenden Kryoliths wurden von Schrötter der Wiener Akademie (nach Angaben des Dr. W. Schwarz vom österreichischen Consulate in Paris) mitgetheilt. Sie stimmen im Allgemeinen nicht mit den Ermittelungen überein, welche bei Gelegenheit der wissenschaftlichen Reise des Prinzen Napoleon auf Grönland vorgenommen wurden. Nach diesen ist das Lager des Kryoliths allerdings von ziemlich bedeutender Mächtigkeit, jedoch durch seine Lage unmittelbar an der Küste und zum größten Theil unter dem Spiegel des während des größten Theils des Jahres mit Eis bedeckten Meeres so schwer zugängig, daß es kaum auszubeuten ist. Dazu kommt noch, daß nur das Hauptlager von vollkommener Reinheit ist, während der Kryolith an beiden Ausgängen des Lagers mit Blende, Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Spatheisenstein und Quarz reichlich vermischt ist. (Notice scientifique sur la géologie de Groenland par Chancourtoi et Ferri Pisani.) Dieses bewog Deville, ganz darauf zu verzichten, den Kryolith als Hauptmaterial zur Aluminiumfabrikation zu verwenden. Die Zeit muß Aufschluß darüber geben, welche von beiden Nachrichten die richtige ist. Jedenfalls ist sicher, daß bis jetzt die Fabrik zu Amferville-la-mi-Voie sich nur des Kryoliths bedient.

In der Fabrik zu Nauterne gebraucht man den Kryolith, theils um daraus Thonerde darzustellen, die später in Aluminium-Natriumchlorid verwandelt wird, theils als Flußmittel. Der Kryolith, welcher von Kopenhagen (zum Preise von 35 Frc. pro 100 Kilogr.) bezogen wird, enthält ziemlich viele durch Spatheisenstein verunreinigte Stücke, die durch sorgfältige Handscheidung von den reinen getrennt werden. Nur die letzteren werden als Zusatz zur Schmelze gebraucht.

Zur Reduction werden 10 Th. Aluminium-Natriumchlorid, 5 Th. Kryolith und 2 Th. Natrium angewandt. Man arbeitet dort mit einem Flammofen von der Construction der Sodaöfen, dessen Herdsohle 1 Meter lang und breit ist. In einem solchen Ofen können in jeder Operation 6 bis 10 Kilogr. Aluminium in vier Stunden reducirt werden. Die gepulverten Substanzen werden mit kleinen Stücken Natrium gemischt und in den zum Glühen erhitzten Ofen geworfen. Es tritt bald eine sehr heftige Reaction ein unter so starker Wärmeentwicklung, daß die Substanz und die Wände des Ofens in starkes Glühen kommen und vollständig in Fluß gerathen. Man öffnet dann sofort die Schieber im Schornstein und richtet eine starke Flamme auf die Schmelze, um das Ganze gleichmäßig zu erhitzen und das in der Schlacke vertheilte Aluminium zusammenfließen zu lassen. Wenn man die Operation für beendet hält, öffnet man ein am hintern Ende des Ofens angebrachtes Stichloch und fängt die zuerst abfließende Schlacke in eisernen Kasten auf. Zuletzt fließt das Aluminium in einer einzigen Masse ab und sinkt in der noch flüssigen Schlacke zu Boden. Das Aluminium vereinigt sich zu einem einzigen Regulus, der manchmal 6 bis 8 Kilogr. wiegt. Der erste Theil der Schlacke ist gewöhnlich vollkommen weiß oder schwach gefärbt, der letzte aber, welchen man besonders auffängt, ist grau und enthält stets noch Aluminiumkügelchen, von denen die Schlacke durch Pulvern und Sieben getrennt wird. Man kann aus 100 Kilogr. dieser Schlacke 200 bis 300 Grm. Aluminium gewinnen.

Es ist bei der Reduction sehr wesentlich, die Zusammensetzung der Schlacken so zu reguliren, daß sie kein Fluornatrium, sondern Fluoraluminium enthalten kann, da das Fluornatrium die Wände des Ofens sehr stark angreifen würde, was von dem Fluoraluminium nicht zu befürchten ist.

Das gewonnene Aluminium ist, wenn die Rohstoffe rein waren, von tadelloser Beschaffenheit. Es können dann keine fremden Metalle und nur Spuren von Silicium darin enthalten sein. Es haften nur meistens noch geringe Mengen von Schlacken daran, die mit dem bloßen Auge kaum sichtbar sind, aber doch dem Metall die unangenehme Eigenschaft ertheilen, daß es beim Poliren mit kleinen dunklen Punkten übersäet erscheint und an der Luft bald seinen Glanz verliert. Um dieses zu verhüten, wird eine größere Menge des Metalls in einem offenen Graphittiegel bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen und mit einem eisernen Spatel längere Zeit gerührt. Es scheidet sich dabei eine geringe Menge von Schlacke ab, von der das gereinigte Metall durch Abgießen getrennt wird.

Es sind endlich noch einige Fabrikationsmethoden zu erwähnen, bei denen die Anwendung des Natriums als Reductionsmittel ganz umgangen werden soll. Wären diese wirklich ausführbar, so würde über die Zukunft der Aluminiumindustrie jedenfalls entschieden sein.

Petitjean zersetzt Schwefelaluminium im glühenden Zustande durch Kohlenwasserstoff. Das Schwefelaluminium wird nach einer von Fremy entdeckten Methode dargestellt, indem man Thonerde zum Glühen erhitzt und so lange Schwefelkohlenstoffdämpfe darüber leitet, bis die Thonerde in geschmolzenes Schwefelaluminium verwandelt ist. Der Sauerstoff der Thonerde verbindet sich dabei mit dem Kohlenstoff zu Kohlensäure, während der Schwefel von dem Aluminium gebunden wird. Oder anstatt auf diese Weise Schwefelaluminium darzustellen, kann man nach dem Patentträger auch ein Doppelsulfurid erzeugen, indem man Thonerde mit ein wenig Theer oder Terpentin gemengt in einen mit Kohle gefütterten Tiegel giebt, sie darin stark erhitzt, dann mit einem aus kohlensaurem Natron oder Kali und Schwefel bestehenden Pulver mischt und endlich eine Zeit lang zum heftigen Glühen erhitzt. Das so bereitete Sulfurid oder Doppelsulfurid wird zur Gewinnung des Aluminiums gemahlen und dann in einen Tiegel von der Gestalt einer Röhre gebracht, durch dessen Boden man einen Strom Kohlenwasserstoffgas leitet, oder man läßt in den Tiegel an dessen Boden etwas festen oder flüssigen Kohlenwasserstoff gelangen, welcher das Aluminium aus seiner Verbindung mit Schwefel abscheidet. Man kann das Aluminium aus diesen Verbindungen aber auch dadurch erhalten, daß man dieselben mit Eisenfeile (oder einem sonstigen

geeigneten gepulverten Metall) vermengt und das Gemenge schmilzt, oder indem man statt des Kohlenwasserstoffs Metalldämpfe in den Tiegel leitet.

Johnson ließ sich folgende Methoden patentiren:

Man vermischt das Schwefelaluminium mit wasserfreier schwefelsaurer Thonerde in solchem Verhältniß, daß der in derselben enthaltene Sauerstoff gerade ausreicht, mit dem ganzen vorhandenen Schwefel schweflige Säure zu bilden. ($Al_2S_3 + Al_2O_3 . 3SO_3 = 4Al + 6SO_2$.)

Die Mischung wird dann in einer nicht oxydirend wirkenden Atmosphäre zum starken Glühen erhitzt, wobei schweflige Säure entweicht und Aluminium zurückbleibt. Durch Umrühren der Masse wird diese Wirkung befördert. Das erhaltene Aluminium kann in ähnlicher Weise, wie es beim Puddeln des Eisens üblich ist, behandelt und dann entweder gewalzt oder gehämmert werden.

Oder: das Schwefelaluminium wird in einer sauerstofffreien Atmosphäre zum Rothglühen erhitzt und dann trocknes Wasserstoffgas (oder das durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle erzeugte Gemenge von Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas) darüber geleitet. Sollte hierbei eine niedrigere Schwefelungsstufe entstehen, so sucht man das Aluminium durch eine Art Saigerung daraus abzuscheiden.

Corbelli in Florenz ließ sich für England folgende Methode patentiren:

100 Grm. Thon, welcher durch Schlämmen von fremdartigen Theilen befreit und sodann gut getrocknet wurde, werden mit etwa dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäure oder ganz concentrirter Salzsäure behandelt, indem man die Mischung zuletzt in einem Tiegel bis zu 450 bis 500° erhitzt. Die so erhaltene Masse wird mit 200 Grm. wasserfreiem Blutlaugensalz und 150 Grm. Kochsalz vermischt und diese Mischung in einem Tiegel zum Weißglühen erhitzt. Nach dem Erkalten findet man das reducirte Aluminium am Boden des Tiegels angesammelt.

Nach Versuchen von Deville gelingt die Reduction nach dieser Methode nicht.

Knowles zersetzt das Chloraluminium durch Cyankalium oder Cyannatrium, wobei unter Bildung von Chlorkalium und Chlornatrium Aluminium reducirt wird. Das Cyankalium soll aus dem atmosphärischen Stickstoff gewonnen werden, durch Schmelzen eines Gemenges von Potasche und Kohle unter Darüberleiten von Hohofengichtgasen.

Analysen von käuflichem Aluminium.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Aluminium	88,35	92,969	96,253	92,00	92,5	96,16	94,7
Silicium	2,87	2,149	0,454	0,45	0,7	0,47	3,7
Eisen	2,40	4,882	3,293	7,55	6,8	3,37	1,6
Kupfer	6,38	—	—	—	—	—	—
Blei	Spur	—	—	—	—	—	—
Natrium	—	Spur	Spur	—	—	—	—

1) Pariser, nach Salvétat. 2) Pariser. 3) Berliner, nach Mallet. 4) Pariser, im Haag verarbeitet. 5) und 6) Pariser, nach Dumas. 7) Von Bonn bezogen, nach Kraut.

Verarbeitung des Aluminiums. Wir haben oben bei den Eigenschaften des Aluminiums erwähnt, daß es sich leicht zu Blech auswalzen, zu Draht ziehen und zur dünnsten Folie ausschlagen lasse. Bei der weitern Verarbeitung zu den verschiedensten Gegenständen machte sich dann der Umstand geltend, daß die Löthung des neuen Metalls anfangs unmöglich erschien. Auch diese Schwierigkeit ist jetzt als beseitigt zu betrachten, nachdem es Ph. Mourey, Gold- und Silberarbeiter zu Paris, gelungen ist, ein in neuester Zeit noch wesentlich verbessertes Verfahren zu ermitteln, mittelst dessen man leicht jeden beliebigen Gegenstand aus dem neuen Metall anfertigen kann.

Wir entnehmen der Beschreibung der Methode, sowie das über die sonstige mechanische Bearbeitung einer Mittheilung von Dr. W. v. Schwarz in Paris, die fast wörtlich gleichlautend mit einer von Mourey veröffentlichten Originalabhandlung ist.

Löthen. Man bedarf je nach den zu verbindenden Gegenständen fünf verschiedener Lothe, die aus Legirungen von Aluminium mit Kupfer und Zink in verschiedenen Verhältnissen bestehen. Diese haben folgende Zusammensetzung:

Nr. 1.	80	Gewichtstheile	Zink,
	8	„	Kupfer,
	12	„	Aluminium.
Nr. 2.	85	„	Zink,
	6	„	Kupfer,
	9	„	Aluminium.
Nr. 3.	88	„	Zink,
	5	„	Kupfer,
	7	„	Aluminium.
Nr. 4.	90	„	Zink,
	4	„	Kupfer,
	6	„	Aluminium.
Nr. 5.	94	„	Zink,
	2	„	Kupfer,
	4	„	Aluminium.

Um die Lothe darzustellen, wirft man zuerst das Kupfer in den Tiegel. Ist dies geschmolzen, so wird das Aluminium, und zwar in 3 bis 4 Portionen getheilt, zugesetzt, um dadurch die geschmolzene Masse im Tiegel etwas abzukühlen. Wenn die beiden Metalle geschmolzen sind, rührt man die Masse mit einem kleinen Eisenstäbchen um und trägt endlich die erforderliche Menge möglichst reines, eisenfreies Zink ein, welches sehr rasch schmilzt. Man rührt darauf die Legirung nochmals schnell mit einem Eisenstäbchen um, bringt gleichzeitig etwas Fett oder Benzin (Steinkohlentheeröl) in den Tiegel, um dadurch den Zutritt der Luft und die Oxydirung des Zinks zu verhüten, und gießt endlich die ganze Masse in eine ebenfalls mit etwas Benzin ausgestrichene Stangenform aus. Nach dem Zusatz des

Zinks muß die Operation sehr rasch zu Ende gebracht werden, weil sonst das Zink verdampfen und verbrennen würde. Sobald das Zink geschmolzen ist, nimmt man den Tiegel aus dem Ofen.

Die einzelnen Metallstücke, welche zusammengelöthet werden sollen, werden zuvörderst wohl gereinigt, dann an den Verbindungsstellen mit einer feinen Feile etwas rauh gemacht und von dem passenden Loth, welches zur Größe von Hirsekörnern zerkleinert ist, aufgetragen. Den Gegenstand legt man auf erwärmte Holzkohlen und bewirkt die Schmelzung des Loths durch die Flamme eines Gebläses, worin Leuchtgas durch einen Luftstrom verbrannt wird, oder durch eine Richemont'sche Terpentinöllampe. Während der Schmelzung streicht man das Loth mit einem kleinen Kolben von reinem Aluminium aus und sucht dabei das Loth so viel wie möglich in die Fugen durch gelindes Andrücken einzutreiben. Der Löthkolben aus reinem Aluminium ist wesentliches Bedingniß für das Gelingen der Operation, da ein Kolben aus jedem andern Metall sich mit den Bestandtheilen des Loths legiren würde, während das geschmolzene Loth an dem Aluminiumkolben nicht haftet.

Die Wahl der einzelnen Lothe richtet sich nach der Beschaffenheit der zu löthenden Gegenstände, für Bijouteriewaaren u. dergl. wendet Mourey das Loth Nr. 1, für größere Gegenstände, wie Kaffeekannen, Tassen u. dergl., das Loth Nr. 4 an. Des letztern bedient er sich überhaupt zu den meisten Zwecken.

Das beschriebene Verfahren weicht etwas von dem anfangs von Mourey gebrauchten ab, insofern er damals als Loth Legirungen anwandte, in welchen kein Kupfer, sondern nur Aluminium und Zink enthalten war. Er bediente sich dann einer der leichter schmelzbaren Legirungen, um die einzelnen Stücke zuerst zusammenzuheften, und verband sie später mit einem schwerer schmelzbaren Loth. Um dabei eine Oxydation des Loths zu vermeiden, fügte er zu diesem eine Quantität Copaivabalsam und Terpentin, welche ebenso wie beim Silberlöthen der Borax wirkt. Bei dem neuen Löthen ist das Verfahren weit einfacher, insofern die Arbeit mit einem Loth beendigt wird und die Befeuchtung mit Balsam überflüssig ist.

Die so ausgeführten Löthungen sind so vollkommen, daß zusammengelöthete Streifen Aluminiumblech beim Hin- und Herbiegen nie an der Löthstelle, sondern nur außer derselben gebrochen werden können, was bei der besten Silberlöthung nicht einmal immer der Fall ist.

Guß des Aluminiums. Um das Aluminium gut schmelzen und gießen zu können, muß man die Quantität des Metalls, welche man schmelzen will, ja nicht auf einmal in den Tiegel, sondern nach und nach in kleinen Portionen eintragen, damit sich die Masse von Zeit zu Zeit bis zum völligen Schmelzen der ganzen Quantität etwas abkühle. Ein wesentlicher Handgriff zur Erlangung eines guten reinen Gusses besteht darin, die zu schmelzenden einzelnen Stücke in Benzin zu tauchen, bevor man sie in den Tiegel wirft. Mourey gießt sogar eine kleine Quantität Benzin nach vollendeter Schmelzung des Aluminiums in den Tiegel und empfiehlt die Anwendung des Benzins überhaupt beim Schmelzen aller edlen Metalle.

Verwendet man die bei der Verarbeitung des Aluminiums zu den verschiedenen Industrieartikeln sich ergebenden Abfälle, so muß man so viel wie möglich vorher die Stücke, an welchen Löthungen befindlich sind, ausscheiden, damit der neue Guß durch das Loth nicht verunreinigt werde. Das anhaftende Loth kann man ganz entfernen, wenn man die Abfälle in Salpetersäure legt, indem diese nur das Loth, nicht aber das reine Aluminium angreift.

Glühen des Aluminiums. Das Ausglühen der aus Aluminium angefertigten Gegenstände ist nicht schwieriger, als das aller übrigen Metalle. In dem Augenblick, wo das Aluminium sich zu röthen beginnt, ist dessen Ausglühen vollständig. Diejenigen Metallarbeiter, welche über den richtigen Zeitpunkt Besorgniß hegen sollten, können die Oberfläche des zu glühenden Gegenstandes mit einem fetten Körper bestreichen; das Verschwinden desselben bezeichnet den Moment, in welchem der Gegenstand aus dem Glühofen zu entfernen ist.

Walzen des Aluminiums. Das Aluminium läßt sich eben so leicht auswalzen, als andere Metalle, nur muß es öfter ausgeglüht werden.

Pressen und Austreiben des Aluminiums. Das Aluminium kann zu allen runden und hohlen Formen und Gefäßen, wie Thee- und Kaffeekannen u. dergl., auf der Drehbank gedrückt werden. Nur muß man sich dazu einer Art von Firniß aus 4 Th. Terpentinöl und 1 Th. Stearinsäure bedienen.

Gravirung und Guillochirung. Das Aluminium widersteht der directen Einwirkung des Grabstichels. Er gleitet auf der Oberfläche des Metalls wie auf einer harten Glasfläche ab. Sobald man aber den Firniß von Terpentinöl und Stearinsäure oder etwas Olivenöl mit Rum vermengt zu Hülfe nimmt, so dringt der Stichel wie in reines Kupfer ein.

Schleifen. Die getriebenen und gepreßten Gegenstände aus Aluminium können vor dem Glänzen sehr leicht mit Olivenöl und Bimstein abgeschliffen werden.

Glänzen und Poliren. Die Anwendung der bisher in den Gewerben benutzten Mittel zum Glänzen und Poliren der Metalle, als Seife, Wein, Essig, Leinsamenschleim, Eibischwurzeldecoct, führt bei dem Aluminium nicht nur nicht zum Ziele, sondern ist demselben sogar schädlich, weil der Blutstein und der Polirstahl damit das Metall ebenso ritzen, wie der Feuerstein das Glas. Man hat ebenfalls ohne Erfolg die Anwendung des Terpentinöls versucht. Mourey fand nach vielfachen Versuchen, daß eine Mischung von gleichen Gewichtstheilen Olivenöl und Rum, die in einer Flasche so lange geschüttelt wird, bis eine emulsionartige Masse entsteht, einen ausgezeichneten und sehr lebhaften Glanz giebt. Man taucht den Polirstein in diese Flüssigkeit und glänzt das Aluminium ebenso wie Silbergeräth; nur darf man beim Glänzen nicht stark aufdrücken. Die eigenthümlichen schwarzen Streifen, welche sich unter dem Polirstein bilden, dürfen nicht beirren, sie schaden dem Glanze nicht im mindesten. Man kann sie überdies von Zeit zu Zeit mit einem Baumwollbäuschchen entfernen.

Reinigen und Entfetten. Als das beste Mittel zum Putzen des Aluminiums wurde das Benzin erkannt. Man taucht die Gegenstände in Benzin und trocknet sie darauf in feinem Sägemehl.

Färben, Vergolden und Versilbern. Die aus Aluminium gefertigten Gegenstände nehmen mit der Zeit an der Luft eine hellere Farbe an. Um ihnen diese sofort zu ertheilen, bringt Mourey sie in eine Flüssigkeit, die auf 1000 Th. Wasser 2 Th. Flußsäure enthält. Die Vergoldung und Versilberung auf galvanischem Wege bietet nicht die geringste Schwierigkeit. Man kann mittelst eines Deckgrundes beliebig Vergoldungen und Versilberungen auf Aluminium anbringen. Durch eine richtige Combination lassen sich auf demselben Gegenstande sechs verschiedene Metallfarben anbringen. Nämlich auf Aluminium Gold glänzend und matt, Silber glänzend, matt und bleigrau.

Die Vergoldung gelingt nach Tissier auch ohne Anwendung eines galvanischen Apparats durch Auftragen einer Lösung des bekannten Sel d'or, welche man bereitet, indem man 8 Grm. Gold in Königswasser löst, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit einem Ueberschuß von Kalkmilch versetzt, womit man bis zum nächsten Tage digeriren läßt; der Niederschlag von goldsaurem Kalk und Kalkhydrat wird mit Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von 20 Grm. unterschwefligsaurem Natron in 1 Liter Wasser übergossen. Nach einigen Stunden filtrirt man. Die Flüssigkeit vergoldet das Aluminium vollständig schon in der Kälte. Das Metall muß vorher abgebeizt werden, indem man es nach einander mit Kalilösung, Salpetersäure und Wasser behandelt.

Legirungen. Das Aluminium verbindet sich mit den meisten Metallen. Inwieweit die Eigenschaften des Aluminiums durch einen Gehalt an anderen Metallen abgeändert werden und welchen Einfluß ein Aluminiumgehalt auf andere Metalle ausübt, haben wir schon im Wesentlichen früher (S. 3) mitgetheilt. Legirungen aus reinen Metallen sind bis jetzt nur sehr wenige dargestellt und noch weniger genau studirt worden. Wir müssen uns daher darauf beschränken, auch hier nur historisch zu skizziren.

Calvert und Johnson stellten Legirungen von Aluminium mit Eisen und mit Kupfer dar. Sie gewannen die mit Eisen, indem sie ein Gemisch von 8 Aeq. Chloraluminium, 4 Aeq. Eisenfeile und 8 Aeq. Kalk zwei Stunden lang der Weißglühhitze aussetzten. Es entstand dabei eine Legirung, die 12 Th. Aluminium und 88 Th. Eisen enthielt, mithin der Formel $AlFe_4$ entsprach. Sie war außerordentlich hart und konnte geschmiedet und geschweißt werden; an feuchter Luft rostete sie. Eine ähnliche Legirung wurde erhalten, als dieselbe Mischung, aber mit Zusatz von etwas Kohle, zwei Stunden dem Feuer einer Schmiedeesse ausgesetzt wurde. In der dabei fallenden Schlacke, aus Chlorcalcium und Kohle bestehend, befanden sich eine große Anzahl Kügelchen von der Größe einer Erbse bis zu der eines Stecknadelknopfes. Diese waren silberweiß und sehr hart, sie rosteten aber weder in feuchter Luft noch durch Berührung mit salpetriger Säure und enthielten 24,5 Th. Aluminium und 75,5 Th. Eisen, mithin der Formel Al_2Fe_3 entsprechend. Diese Legirung, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, giebt das Eisen ab und hinterläßt reines Aluminium.

Auf ähnliche Weise erhielten sie zwei Legirungen mit Kupfer, deren Zusammensetzung den Formeln $AlCu_5$ und $AlCu_3$ entsprach, über deren Eigenschaften aber keine weiteren Angaben gemacht sind.

Eine andere Methode zur Darstellung von Kupfer- und Eisenlegirungen wurde Benzon für England patentirt und von ihm folgendermaßen beschrieben:

Zur Darstellung der Legirung mit Kupfer vermengt man metallisches Kupfer oder Kupferoxydul, oder Kupferoxyd, in möglichst fein vertheiltem Zustande, mit fein gepulverter reiner, aus Alaun dargestellter Thonerde und Kohle, vorzugsweise Thierkohle. Die Thonerde und das Kupfer oder dessen Oxyde werden im stöchiometrischen Verhältniß, von der Kohle aber ein Ueberschuß angewandt. Die Mischung bringt man in einen Gußstahlschmelztiegel, dessen Wände mit Kohle ausgekleidet sind, bedeckt sie darin noch mit Kohle, setzt den Tiegel so lange einer Temperatur aus, die dem Schmelzpunkt des Kupfers nahekommt, bis die Thonerde reducirt ist, und steigert darauf die Hitze so weit, daß die Legirung zusammenschmilzt. Auf diese Weise kann man eine Reihe von Legirungen erhalten, deren Härte und sonstige Eigenschaften von ihrem Aluminiumgehalt abhängen. Um Legirungen von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, ist es am zweckmäßigsten, sich zuerst eine Legirung von möglichst hohem Aluminiumgehalt darzustellen, diese zu analysiren und sie dann in den erforderlichen Verhältnissen mit Kupfer zusammenzuschmelzen.

Der für das Kupfer und dessen Oxyde beschriebene Proceß kann auch zum Reduciren der Thonerde mit Eisen und dessen Oxyden angewandt werden, nur muß man dabei die Kohle in größerem Ueberschuß zusetzen, ferner eine stärkere Hitze geben und diese länger andauern lassen, als zur Darstellung einer Kupferlegirung. In Berührung mit Eisenoxyden wird die Thonerde leichter reducirt, als mit metallischem Eisen.

Wären diese Methoden ausführbar, so wäre einerseits die Möglichkeit gegeben, die Kupferlegirung zu billigem Preise und andererseits aus der Eisenlegirung das reine Aluminium leicht darzustellen. Bei Versuchen, die in Laboratorien zu Zürich und Augsburg angestellt wurden, ergab sich jedoch, daß das wiedergeschmolzene Kupfer kaum Spuren oder gar kein Aluminium enthielt.

Hirzel stellte eine Reihe von Legirungen mit Kupfer, Silber und Zinn nach Aequivalentverhältnissen dar. Das dazu benutzte Aluminium war frei von Kupfer, enthielt aber Eisen und Silicium, deren Quantitäten jedoch nicht bestimmt wurden. Die Legirung Al_2Ag ist nach ihm sehr porös, silberweiß, an der Luft bald anlaufend, spez. Gew. 6,733. $AlAg$ ebenfalls silberweiß, wenig porös, an der Luft anlaufend, spez. Gew. 8,744. $AlAg_2$ rein silberweiß, sehr hämmerbar, geschmeidig, an der Luft anlaufend, spez. Gew. 9,376. Die meisten seiner Kupferlegirungen sind sehr spröde und leicht oxydirbar. Nur die Legirung von 6 bis 10

Th. Aluminium mit 94 bis 90 Th. Kupfer ist fest, geschmeidig, haltbar, von schöner Goldfarbe. Legirungen von viel Aluminium mit wenig Kupfer sind nicht geschmeidig und bläulich oder graulich weiß. Bei 60 bis 70 Proc. Aluminium sind sie sehr spröde, glashart, schön krystallinisch. Bei 50 Proc. Aluminium ist die Legirung ganz mürbe, unter 30 Proc. nimmt die Härte wieder zu.

Von den Zinnlegirungen sind diejenigen, welche mehr als 30 Proc. Aluminium enthalten, silberweiß, aber porös und brüchig. Eine 19 Proc. und namentlich 7 Proc. Aluminium enthaltende Legirung ist hingegen bei schöner weißer Farbe geschmeidig.

Mit Blei vereinigt sich Aluminium nicht. Gleiche Aequivalente Zink und Aluminium, unter einer Decke von Kochsalz und Chlorkalium zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter Feuererscheinung zu einer silberweißen, sehr spröden krystallinischen Legirung von 4,532 spez. Gew.

Die einzige Legirung, welche einer ausgedehnteren Anwendbarkeit fähig scheint, ist die von 90 Th. Kupfer und 10 Th. Aluminium, die als Aluminiumbronze bezeichnet wird. Sie vereinigt große Härte mit großer Zähigkeit und besitzt eine schöne goldgelbe Farbe. Sie läßt sich bei Kirschrothgluth schmieden und kann in der Hitze wie Stahl bearbeitet werden. Nach Versuchen von v. Burg erfordert ein heiß gehämmertes Prisma von 1 Quadratzoll Querschnitt zur Zerreißung eine Belastung von 80000 Pfd., ein gegossenes, nicht gehämmertes Prisma von demselben Querschnitt zerriß bei einer Belastung von 61530 Pfd.

Nach Versuchen von Lechatelier erforderten Cylinder von 1 Quadratmillimeter Querschnitt von verschieden zusammensetzten Bronzen folgende Belastung zur Zerreißung:

Zusammensetzung der Bronze.		Zerreißungsgewicht pro Quadratmillimeter.
Aluminium.	Kupfer.	Kilogr.
10	90	58,36
10	90	55,35
8	92	33,18
5	95	32,2
5	95	31,43

Die Festigkeit der gegossenen Aluminiumbronze liegt daher zwischen der des Eisens und Stahls, die der gehämmerten Bronze kommt der des stahlartigen Eisens nahe.

Aus solcher Bronze wurde von Christofle in Paris ein Zapfenlager für eine Polirscheibe angefertigt, die in der Minute 2200 Umdrehungen machte; es wurde erst nach achtzehn Monaten unbrauchbar, während andere Lager schon nach drei Monaten durch neue ersetzt werden mußten. Ein anderes Lagerfutter für eine Sägemaschine, welche 240 Umdrehungen in der Minute machte, zeigte nach einem Jahr noch keine Spur von Abnutzung, während die Lagerfutter von gewöhnlicher Bronze bei dieser Maschine höchstens eine Dauer von vier Monaten hatten. Auch Handschußwaffen, aus Aluminiumbronze angefertigt, hielten die strengsten Proben vortrefflich aus.

In neuester Zeit sind in Paris sogar Kanonen daraus angefertigt worden. Für denselben Zweck erhielt Lancaster 1858 ein Patent für England. Es sind jedoch bis jetzt noch keine Erfahrungen über die damit erlangten Resultate mitgetheilt. Das einzige Hinderniß für diesen Zweck dürfte aus dem noch zu hohen Preise des Aluminiums herzuleiten sein. Denn nach einer Berechnung des Artillerieoberst Weber berechnet sich der Preis der Aluminiumbronze, wenn man 1 bayerisches Pfund Aluminium zu 26 Gulden 8 Kreuzer (1 Kilogr. = 100 Frc.), den bayerischen Centner Kupfer zu 75 Gulden und den Centner Zinn zu 85 Gulden annimmt, auf 338 Gulden 42 Kreuzer, während die gewöhnliche Bronze von 90 Th. Kupfer und 10 Th. Zinn 78 Gulden 17 Kreuzer kostet. Ein Geschützrohr von 10 Ctnr. Gewicht würde daher aus Aluminiumbronze 3387 Gulden, aus gewöhnlicher Bronze 782 Gulden 48 Kreuzer kosten.

Bei dieser Berechnung sind jedoch, wie Brigleb sehr richtig bemerkt, zwei Umstände außer Acht gelassen, nämlich erstens das geringere spezifische Gewicht der Aluminiumbronze und zweitens die größere Festigkeit derselben. Das spezifische Gewicht der Aluminiumbronze ist 7,263, das der Zinnbronze 8,744. Ein Rohr aus Aluminiumbronze von denselben Dimensionen, verglichen mit einem 10 Ctnr. schweren aus gewöhnlicher Bronze, würde daher nur 8,3 Ctnr. wiegen. Die Festigkeit der gewöhnlichen verhält sich aber zu der der Aluminiumbronze wie 32000 zu 78862, man würde daher die Wandstärke der Geschütze in diesem Verhältniß verringern können, woraus sich ergiebt, daß ein aus Aluminiumbronze gefertigtes Rohr von 3,37 Ctnr. Gewicht dieselbe Leistungsfähigkeit haben muß wie ein 10 Ctnr. schweres von gewöhnlicher Bronze. Dadurch verringert sich aber der berechnete Preis von 3387 Gulden auf 1141 Gulden 36 Kreuzer.

Verbindungen des Aluminiums. In allen Verbindungen, die das Aluminium mit anderen Elementen eingeht, finden sich stets 2 Aeq. Aluminium mit 3 Aeq. der anderen Elemente verbunden. Wir kennen nur ein Oxyd Al_2O_3, ein Chlorid Al_2Cl_3, eine Schwefelungsstufe Al_2S_3 ꝛc. Es sind daher diese Verbindungen dem Eisenoxyd, Eisenchlorid ꝛc. analog, während die dem Eisenoxydul, Eisenchlorür ꝛc. entsprechenden fehlen. Das Oxyd des Aluminiums Al_2O_3, die Thonerde, ist mit dem Eisenoxyd isomorph, sie krystallisirt in derselben Form wie dieses, ihre Salze haben dieselbe Zusammensetzung, dieselbe Krystallform, fast dieselben Eigenschaften, wie die des Eisenoxyds.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3, **Thonerde,** Alaunerde. Das Aluminiumoxyd oder die Thonerde, Alaunerde, wie es nach seinem Vorkommen im Thon und Alaun genannt wird, findet sich in reinem Zustande nur selten in der Natur. Der farblose Korund ist reine Thonerde, im Rubin und Sapphir ist sie durch Spuren von Chromoxyd und Kobaltoxyd gefärbt. (Nach Deville und Caron ist es wahrscheinlich, daß die blaue Farbe des Sapphirs ebenfalls durch eine Oxydationsstufe des Chroms bewirkt wird.) In größerer Menge, jedoch auch nur an wenig Orten, findet sich ein ebenfalls im Wesentlichen aus reiner Thonerde bestehen-

des Mineral, der Smirgel. Am verbreitetsten in der Natur sind die Doppelverbindungen der Thonerde und anderen Basen mit Kieselsäure, wozu z. B. Feldspath, Glimmer und eine große Reihe der wichtigsten Mineralien und die aus ihrer Zersetzung hervorgegangenen Producte, der Thon ꝛc., gehören. Sie bilden die größte Masse unserer Erdrinde, in Form von Thon gehen sie in jede Ackerkrume über und bedingen deren Fruchtbarkeit. Die Thonerde selbst wird aber nicht von den Pflanzen (mit Ausnahme einer einzigen Gattung) aufgenommen und kann sich also auch nicht im Thierkörper finden.

Auf künstliche Weise stellt man die Thonerde aus ihren Salzen dar und am leichtesten aus dem Alaun, einem Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak. Eine Lösung desselben wird siedendheiß so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Die schwefelsaure Thonerde des Alauns wird dabei zersetzt, der größte Theil der Schwefelsäure verbindet sich sofort mit dem Natron, während die Kohlensäure unter lebhaftem Aufbrausen entweicht. Es fällt dabei zuerst ein basisch schwefelsaures Thonerdesalz nieder, in dem Maße aber, als mehr kohlensaures Natron zugesetzt wird, wird diesem basischen Salze die Schwefelsäure entzogen und beim Digeriren mit überschüssigem kohlensauren Natron geht sie ganz in Lösung über. Das niedergefallene Thonerdehydrat ist aber nicht rein, es enthält Natron gebunden, welches ihm nicht durch Auswaschen entzogen werden kann. Man wäscht daher den Niederschlag zuerst mit siedendem Wasser so weit aus, bis das Waschwasser nur noch beim Vermischen mit Chlorbaryum eine sehr schwache Reaction auf Schwefelsäure giebt, löst darauf den Niederschlag in Salzsäure, fällt die Thonerde durch einen Ueberschuß von Ammoniak, erhitzt zum Sieden und wäscht dann vollständig aus. Diese doppelte Fällung ist, wenn es sich um die Darstellung eines reinen Präparats handelt, erforderlich, weil das sich zuerst ausscheidende basische Salz nicht durch Ammoniak zersetzt wird; würde man daher gleich anfangs mit Ammoniak fällen, so würde dem Thonerdehydrat basisch schwefelsaure Thonerde beigemischt bleiben.

Das so dargestellte Thonerdehydrat ist eine rein weiße, sehr voluminöse, fast kleisterartige Masse, die sich sehr schwierig auswaschen läßt. Durch Aufkochen und Waschen mit siedendem Wasser wird der Niederschlag etwas dichter, bleibt aber doch immer sehr voluminös. Setzt man ihn der Frostkälte aus, so verwandelt es sich in ein ziemlich dichtes Pulver, welches sich weit besser waschen läßt. Beim Trocknen schwindet das Thonerdehydrat sehr zusammen und bildet dann dichte, weiße, an den Kanten durchscheinende Stücke.

In Wasser ist das so dargestellte Thonerdehydrat vollkommen unlöslich. Es ist dagegen leicht löslich in verdünnten Säuren, in Kali- und Natronlauge. In Ammoniak löst es sich in geringer Menge, die Gegenwart von Ammoniaksalzen verringert die Löslichkeit bis auf ein nicht zu beachtendes Minimum. Aus der Lösung in Kali und Natron wird das Thonerdehydrat durch Ammoniaksalz (alkalihaltig) wieder gefällt. Bringt man metallisches Aluminium in Ammoniakflüssigkeit, so wird Wasserstoff frei und Thonerdehydrat gebildet, von dem ein ziemlich großer Theil in Ammoniak gelöst bleibt.

Beim Erhitzen giebt das Thonerdehydrat sein Wasser ab. Je nach der Temperatur, welcher die Thonerde dabei ausgesetzt wurde, zeigt sie verschiedene Eigenschaften. Hat man nur schwach geglüht, so ist die Thonerde im höchsten Grade hygroskopisch und zieht in sehr kurzer Zeit an der Luft bis zu 15 Proc. Wasser an. In diesem Zustande ist sie noch ziemlich leicht in Salzsäure und Schwefelsäure löslich. Erhitzt man stärker, so wird sie dichter und löst sich nur noch sehr schwierig in concentrirten Säuren. Anhaltend einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, verliert sie ihre hygroskopischen Eigenschaften vollständig und wird vollkommen unlöslich selbst in den concentrirtesten Säuren. Die durch Verbrennen des Aluminiums in Sauerstoff enthaltene Thonerde, sowie die natürlich vorkommende, hat diese Eigenschaften. Sie kann dann nur wieder in den löslichen Zustand übergeführt werden, indem man sie auf das Feinste pulvert und mit saurem schwefelsaurem Kali oder mit kohlensaurem Natron-Kali anhaltend schmilzt. Bei den durch gewöhnliche Brennstoffe hervorzubringenden Temperaturen schmilzt die Thonerde nicht. Nur in der Hitze des Knallgasgebläses wird sie flüssig; beim Erkalten erstarrt sie krystallinisch. Die geschmolzene Thonerde unterscheidet sich von der ebenfalls im Knallgasgebläse schmelzenden Kieselsäure dadurch, daß sie sich nicht wie jene zu Faden ziehen läßt.

Das Thonerdehydrat verbindet sich mit allen Farbstoffen, es entzieht diese ihren wässerigen Lösungen sowohl, wenn man diese mit feuchtem Thonerdehydrat zusammenbringt, als wenn man sie mit Thonerdesalzen mischt und mit Ammoniak fällt. Diese Verbindungen nennt man Lacke und verwendet sie auf die verschiedenste Weise in der Malerei. Auf derselben Eigenschaft beruht die Anwendung der Thonerdesalze in der Färberei und beim Zeugdruck als Beizen.

Eine ganz eigenthümliche Modification des Thonerdehydrats erhält man nach W. Crum durch anhaltendes Erhitzen der essigsauren Thonerde. Die Essigsäure entweicht dabei und es bleibt ein in Wasser lösliches Hydrat zurück.

Man erhält es auf folgende Weise:

Eine Lösung von chemisch reiner schwefelsaurer Thonerde wird mit Bleizucker vermischt, bis alle Schwefelsäure als schwefelsaures Bleioxyd ausgefällt ist. Den Ueberschuß von Blei entfernt man durch Schwefelwasserstoff und läßt die Flüssigkeit fünf bis sechs Tage bei einer Temperatur von 20° ruhig stehen. Es scheidet sich dann ein unlösliches Salz aus, welches auf 1 Aeq. Thonerde 2 Aeq. Essigsäure enthält. 24 Th. von diesem Salz übergießt man mit einer Mischung von 40 Th. Wasser und 15 Th. concentrirter Schwefelsäure, verdünnt noch mit 80 Th. Wasser und fügt 44 Th. kohlensaures Bleioxyd hinzu. Durch diese Behandlung wird das unlösliche essigsaure Salz in eine lösliche Modification von derselben Zusammensetzung übergeführt. Das kohlensaure Bleioxyd dient zur Entfernung der zugesetzten Schwefelsäure. Man filtrirt vom schwefelsauren Bleioxyd ab, leitet Schwefelwasserstoff

in die Flüssigkeit und setzt vorsichtig so viel essigsauren Baryt zu, als erforderlich ist, um die geringe Menge von noch vorhandener Schwefelsäure zu beseitigen. Diese Lösung enthält dann nahezu 5 Proc. Thonerde. Sie wird so weit verdünnt, daß auf 200 Th. Flüssigkeit nur 1 Th. Thonerde kommt, und in ein verschlossenes Gefäß gebracht, welches zehn Tage und Nächte lang in kochendem Wasser eingetaucht ist. Es findet dabei eine vollständige Zersetzung des Salzes Statt, die Essigsäure sowie das Thonerdehydrat sind beide in freiem Zustande in der Flüssigkeit gelöst. Um die Essigsäure zu entfernen, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser auf das Doppelte ihres Volumens, bringt sie in einem geräumigen Gefäß, dessen Boden nicht mehr als zu $^1/_4$ Zoll Tiefe damit bedeckt sein darf, zum lebhaften Sieden und unterhält dieses ungefähr $1^1/_2$ Stunden lang, wobei alle Essigsäure entweicht. Das dabei verdampfende Wasser muß beständig durch frisches ersetzt werden.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist vollkommen klar und geschmacklos. Verdampft man sie im Wasserbade zur Trockne, so bleibt ein Thonerdehydrat, welches beim Glühen 2 Aeq. Wasser verliert.

Die Lösung des Thonerdehydrats zeigt höchst merkwürdige Eigenschaften. Mischt man 1 Th. Schwefelsäure (SO_3) in 1000 Th. Wasser mit 8000 Th. einer Lösung, welche 20 Th. Thonerde enthält, so verwandelt sich das Ganze in eine feste durchsichtige Gallerte. Durch Auspressen läßt sich der flüssige Theil von der Gallerte trennen, die letztere enthält fast die Gesammtmenge der zugesetzten Schwefelsäure. Aehnlich verhalten sich Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure und die meisten übrigen organischen Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure und Ameisensäure; Salpetersäure und Salzsäure müssen in weit größerer Menge angewandt werden, es bringen 300 Aeq. dieser Säuren denselben Effect hervor wie 1 Aeq. Schwefelsäure. Arsenige Säure, Borsäure und einige andere coaguliren nicht.

1 Th. Kali in 1000 Th. Wasser coagulirt 9000 Th. der Lösung. Natron, Ammoniak, Kalk wirken gleich. Eine siedende Lösung von Kali oder Natron löst das Coagulum sogleich und verwandelt die Thonerde in die gewöhnliche Modification. Ebenso verhält sich concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure.

Von essigsauren Salzen ist eine große Quantität erforderlich, um die Coagulation hervorzubringen. Der feste Theil des durch essigsaures Natron gefällten Coagulums löst sich auf Zusatz von Wasser wieder auf.

Der menschliche Speichel coagulirt sofort, ein Theelöffel voll der Lösung in den Mund genommen, wird sogleich fest.

Vermischt man die Lösung mit Farbstoffabkochungen, wie Quercitron, Campecheholz ꝛc., so tritt Coagulation ein, der Farbstoff wird aber nicht mit gefällt, so daß die Thonerde in dieser Modification nicht mehr als Beize wirkt.

Im wasserfreien Zustande erhält man die Thonerde entweder durch Glühen des Hydrats, oder durch starkes Erhitzen ihrer schwefelsauren Salze.

Am einfachsten ist die Darstellung aus Ammoniakalaun. Die Krystalle desselben werden in einem reinen eisernen Gefäß gelinde erhitzt, wobei sie in ihrem Krystallwasser schmelzen. Das Wasser verdampft, es bleibt eine zähe Masse zurück, die sich bei stärkerem Erhitzen stark aufbläht und dabei unter theilweiser Zersetzung zu einer lockern weißen Masse erstarrt. Diese läßt man erkalten, zerstößt sie zu Pulver und setzt sie in einem Tiegel einer lebhaften Rothgluth aus. Alles Ammoniak und fast die Gesammtmenge der Schwefelsäure entweichen dabei. Den Rest der Schwefelsäure kann man entfernen, wenn man die geglühte Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Natron befeuchtet, eintrocknet und von Neuem glüht. Wäscht man dann mit Wasser aus, so geht die Schwefelsäure mit Natron verbunden in Lösung, die zurückbleibende Thonerde enthält dann aber Natron, welches jedoch für die technischen Verwendungen (zur Darstellung des Chloraluminiums) nicht schädlich ist.

Auf dieselbe Weise kann man nach Brunner die Thonerde aus dem Kalialaun darstellen. Man hat dann in der entwässerten und geglühten Masse neben Thonerde noch schwefelsaures Kali, welches man durch Auswaschen vor der Behandlung mit kohlensaurem Natron entfernt.

Leichter und mit geringeren Kosten erhält man die Thonerde nach Wöhler, indem man 4 Th. schwefelsaure Thonerde (concentrirten Alaun) mit 1 Th. wasserfreiem kohlensaurem Natron mischt und glüht. Der Rückstand wird durch Auswaschen mit Wasser vom schwefelsauren Natron befreit.

Krystallisirt erhält man die Thonerde nach Deville und Caron, indem man Fluoraluminium bei sehr hoher Temperatur auf Borsäure wirken läßt, es tritt dabei Zersetzung ein, indem der Sauerstoff der Borsäure sich mit dem Aluminium zu Thonerde verbindet, während Fluorbor entweicht.

Auf diese Weise lassen sich die Edelsteine Korund, Rubin, Sapphir künstlich darstellen. Farbloser Korund wird z. B. erhalten, wenn man in einen aus dichter Kohle angefertigten Tiegel Fluoraluminium bringt, darüber ein aus Kohle bestehendes, Borsäure enthaltendes Schälchen befestigt und den mit seinem Deckel verschlossenen und gegen die Einwirkung der Luft in angemessener Weise geschützten Tiegel etwa eine Stunde lang bis zur Weißgluth erhitzt. Die durch die Zersetzung gebildete Thonerde scheidet sich dabei in großen breiten, aber dünnen Krystallen, abgestumpften Rhomboedern mit Flächen eines hexagonalen Prismas, ab. Setzt man dem Fluoraluminium eine geringe Menge Fluorchrom zu und wendet einen aus Thonerde gefertigten Tiegel und ein aus Platin bestehendes Schälchen an, so erhält man violettrothen Rubin; unter denselben Umständen, manchmal zugleich mit Rubinkrystallen, werden blaue Krystalle von Sapphir erhalten, deren Färbung entweder auf einem mindern Gehalt an Chrom beruht, oder darauf, daß letzteres in ihnen in einer andern Oxydationsstufe enthalten ist, als in den Rubinkrystallen. Bei einem sehr großen Gehalt an Chromoxyd nehmen die Krystalle die grüne Farbe des Uwarowits an.

Früher wurde schon die Thonerde krystallisirt von Ebelmen erhalten, als er Thonerde mit Borax anhaltend der Hitze eines Porzellanofens aussetzte.

Als Hydrat oder im ganz schwach geglühten Zustande verbindet sich die Thonerde mit den stärkeren Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure ꝛc., und bildet damit Salze, die zum größten Theil in Wasser löslich sind. In den schwächeren, so in allen organischen Säuren löst sich die Thonerde nicht; die Salze mit diesen Säuren stellt man am besten durch Zersetzung der schwefelsauren Thonerde mit den entsprechenden Baryt- oder Bleisalzen dar. Mit Kohlensäure bildet die Thonerde keine Verbindung. Die meisten Salze sind leicht in Wasser löslich und nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen; die wenigen unlöslichen Salze, wie namentlich die Verbindungen mit Phosphorsäure, sind weiße, gelatinöse Massen, im Aussehen kaum von dem Thonerdehydrat zu unterscheiden. Die sämmtlichen neutralen Salze enthalten auf 1 Aeq. Thonerde 3 Aeq. Säure. Die Säure in den Salzen ist jedoch nur sehr lose gebunden, sie röthen stark Lackmuspapier und verhalten sich in mancher Beziehung, als ob ein Theil der Säure in ihnen im freien Zustande enthalten wäre. So löst eine Alaunlösung metallisches Eisen unter Wasserstoffentwicklung. Bei vorsichtigem Zusatz von Kali oder Natron entsteht zuerst kein Niederschlag, indem ein lösliches basisches Salz gebildet wird. Die Salze, welche flüchtige Säuren enthalten, geben diese schon beim Kochen ihrer Lösungen unter Bildung von basischen Salzen ab. Eine wässerige Lösung von Chloraluminium, die man als salzsaure Thonerde betrachten kann, verliert die Säure beim Eindampfen fast vollständig. Gelindes Glühen reicht in den meisten Fällen schon hin, um die Salze vollständig zu zersetzen.

Gegen Basen verhält die Thonerde sich wie eine Säure, sie löst sich leicht, wie oben erwähnt, in Kali und Natron. Ebenso verbindet sie sich mit Zinkoxyd (Gahnit), mit Magnesia (Spinell) und Kalk. Diese Verbindungen nennt man Aluminate.

Die neutralen Thonerdesalze verhalten sich gegen Reagentien folgendermaßen:

Schwefelwasserstoff bringt keine Fällung hervor.

Schwefelammonium fällt unter Abscheidung von Schwefel weißes Thonerdehydrat.

Kali und Natron fällen Thonerdehydrat, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich.

Ammoniak fällt Thonerdehydrat, im Ueberschuß unlöslich.

Kohlensaures Kali und Natron und kohlensaures Ammoniak fällen Thonerdehydrat, im Ueberschuß unlöslich.

Phosphorsaures Natron fällt weiße, gelatinöse phosphorsaure Thonerde, in Säuren und Alkalien leicht löslich.

Mit dem Löthrohr kann man die Thonerde am leichtesten nachweisen, indem man die Probe mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und so in der Oxydationsflamme erhitzt. Sie zeigt nach dem Erkalten eine schöne blaue Farbe.

Schwefelaluminium, Al_2S_3. Metallisches Aluminium verbindet sich mit Schwefel, wenn man es im Dampf desselben erhitzt, zu einer schwarzen Masse. Dieselbe läßt sich auch nach der oben (S. 20) beschriebenen Fremy'schen Methode durch Erhitzen von Thonerde in Schwefelkohlenstoffdampf darstellen. In Berührung mit Wasser zersetzt sich das Schwefelaluminium sofort in entweichenden Schwefelwasserstoff und in Thonerdehydrat.

Chloraluminium, Al_2Cl_3. Im wasserfreien Zustande läßt sich das Chloraluminium nicht durch Verdampfen der Lösung von Thonerde in Salzsäure darstellen, weil das Chloraluminium dabei in entweichende Salzsäure und Thonerde zerlegt wird. Man gewinnt es nach einer von Oersted entdeckten und auf die Darstellung einer Reihe von Chloriden anwendbaren Methode durch Glühen eines innigen Gemenges von Thonerde und Kohle in einem Strom von trocknem Chlorgas.

Man verfährt dabei nach Wöhler folgendermaßen:

Thonerde wird mit Holzkohlenpulver vermischt und in einem Mörser mit so viel Oel angefeuchtet, daß sich eine plastische Masse bildet. Aus dieser formt man Stangen von ungefähr ¼ Zoll Durchmesser und glüht diese in einem Tiegel zwischen Kohlenpulver so lange, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Nach dem Erkalten des Tiegels nimmt man die Stangen heraus, füllt damit ein an beiden Enden offenes Porzellan- oder Glasrohr, legt dieses in einen Verbrennungsofen und verbindet es an der einen Seite mit einem Chlorentwicklungsapparat, an der andern Seite mit einer tubulirten Vorlage, aus deren Tubulus das im Ueberschuß angewandte Gas ins Freie oder in eine mit Kalkmilch gefüllte Flasche geleitet wird. Nachdem der ganze Apparat vorgerichtet und mit durch Schwefelsäure getrocknetem Chlorgas gefüllt ist, erhitzt man das Rohr zum Glühen, wobei das Chloraluminium sich verflüchtigt und sich in der Vorlage condensirt.

Die Thonerde stellt man zum Zweck der Chloraluminiumbereitung entweder durch Glühen von Ammoniakalaun, oder nach der Wöhler'schen Methode durch Glühen von schwefelsaurer Thonerde mit kohlensaurem Natron, oder nach Liebig dar, indem man eine Lösung von Alaun mit so viel Chlorbaryum vermischt, daß alle Schwefelsäure gefällt wird, die Lösung von Chloraluminium bis zur Syrupdicke verdampft und auf je 5 Th. des angewandten Alauns 1 Th. Stärke hinzumischt. Die Masse wird dann vollständig ausgetrocknet und geglüht, wobei alle Säure entweicht.

In der Fabrik zu Nanterne gewinnt man die Thonerde zum Theil aus den unreineren Stücken des Kryoliths (s. S. 19), zum Theil aus den Schlacken der Aluminiumfabrikation und den Rückständen der Natriumgewinnung. Die unreinen Stücke des Kryoliths werden fein gepulvert, mit drei Viertel ihres Gewichts gebranntem und zu Hydrat gelöschtem Kalk gemischt und mit einer hinreichenden Menge Wasser im eisernen Kessel durch einströmenden Dampf zum Sieden erhitzt. Der Kryolith wird dabei, wenn die Verhältnisse richtig getroffen sind, vollständig in eine Lösung von Thonerde-Natron und unlösliches Fluorcalcium zersetzt. Zum Gelingen der Operation ist aber unbedingt ein festes Einhalten gewisser Verhältnisse zwischen Kryolith, Kalk und Wasser erforderlich, da sonst andere Zersetzungen eintreten und statt des löslichen Thonerde-Natrons ein

unlösliches Kalkaluminat und Aetznatron entsteht. Die Lösung des Thonerde-Natrons wird mit Kohlensäure gesättigt, wobei sich sehr dichtes Thonerdehydrat abscheidet und kohlensaures Natron gewonnen wird. Die Kohlensäure wird aus Kalkstein, den man mit der sauren Manganlösung von der Chlorentwicklung übergießt, entwickelt. Das kohlensaure Natron wird zur Trockne verdampft und dient zur Natriumfabrikation.

Die Rückstände, welche bei der Natriumgewinnung in der Retorte zurückbleiben, zerfallen sehr rasch unter Wasseraufnahme an der Luft. Sie enthalten nach einer Analyse von Deville:

Kohle	20,0
Kohlensaures Natron	14,5
Aetznatron	8,3
Schwefelsaures Natron	2,4
Kohlensaurer Kalk und Eisenoxyd	29,8
Wasser	25,0
	100,0

Die Schlacken der Aluminiumfabrikation, wobei Aluminium-Natriumchlorid unter Zusatz von Kryolith durch Natrium reducirt wird, enthalten durchschnittlich 60 Proc. Kochsalz und 40 Proc. Fluoraluminium (meist mit etwas Thonerde und unzersetztem Kryolith). Ist statt des Kryoliths Flußspath als Schmelzmittel angewandt, so ist ein Theil des Kochsalzes der Schlacke durch Chlorcalcium vertreten, das Fluor des Flußspaths ist jedoch in Fluoraluminium verwandelt. Diese Schlacke wird zunächst mit Wasser gewaschen, um alles Lösliche zu entfernen, darauf 1 Th. des unlöslichen Rückstandes mit 4 bis 5 Th. Natriumrückständen gemischt und zum Rothglühen erhitzt. Die Masse kommt dabei in breiartigen Fluß, nach dem Erkalten wird sie mit Wasser gewaschen, wobei sich Thonerde-Natron löst. Die Lösung giebt bei der Behandlung mit Kohlensäure kohlensaures Natron und compactes Thonerdehydrat. Bei einem Versuch im Kleinen erhielt Deville aus 1000 Grm. Natriumrückständen und 160 Grm. gewaschener Aluminiumschlacke 110 Grm. wasserfreie Thonerde und 225 Grm. kohlensaures Natron.

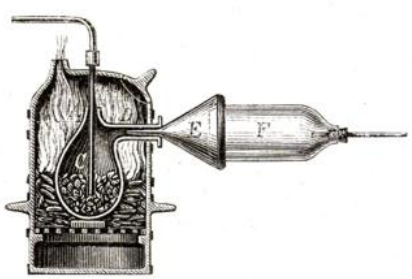
Die Zersetzung des Thonerde-Natrons durch Kohlensäure geschieht in einem schief liegenden Cylinder, in welchem eine sich rasch umdrehende Flügelwelle die Flüssigkeit in starker Bewegung erhält. Die Flüssigkeit und die Kohlensäure treten in ununterbrochenen Strom am untern Ende des Cylinders ein, die Lösung des kohlensauren Natrons mit der darin suspendirten Thonerde fließt oben ab. Die entweichenden Gase müssen ins Freie geleitet werden, weil sie viel Schwefelwasserstoff enthalten.

Nach Bunsen gewinnt man das Chloraluminium, indem man das auf eine von diesen Weisen bereitete Gemenge von Kohle und Thonerde in einen etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Liter fassenden gewöhnlichen weithalsigen Kolben füllt, der mit einem dicken Beschlag von Lehm und Hammerschlag versehen und so in einen geräumigen Ofen gelegt ist, daß der Hals aus der mit Lehm vermauerten Ofenthür 3 bis 5 Zoll in horizontaler Lage hervorragt. Ueber diesen Hals wird der Hals eines zweiten ähnlichen Glaskolbens gesteckt, so daß das Ganze zwei mit ihren Hälsen ohne Lutirung verbundene horizontal liegende Kolben bildet, von denen der eine im Ofen zur Erzeugung und Sublimation des Chloraluminiums, der andere außerhalb des Ofens zur Aufnahme des sublimirten Chloraluminiums dient. Um das Chlor in die Thonerdemischung leiten zu können, ist der als Vorlage dienende Kolben vom Mittelpunkte seiner Bodenwölbung in der Are der beiden Hälse vermittelst einer dreieckig geschliffenen, mit Terpentinöl benetzt gehaltenen Spitze einer gewöhnlichen Feile durchbohrt und die Durchbohrung mit einer in Terpentinöl getauchten Korkfeile so viel erweitert, daß man dadurch ein weites Chlorzuleitungsrohr von schwer schmelzbarem Glase durch beide Hälse hindurch bis in die Thonerdemischung einführen kann. Die Darstellung des Chloraluminiums in dieser Vorrichtung bietet keine Schwierigkeiten dar. Man erhitzt zuerst den Kolben im Ofen bis zur schwachen Rothgluth und leitet darauf einen mit Wasser gewaschenen, wohlgetrockneten Chlorstrom in die Mischung. Die Bildung und Sublimation des Chloraluminiums geht leicht und vollständig von Statten, so daß man in wenigen Stunden leicht ein halbes Pfund Chloraluminium in der Vorlage sammeln kann.

Deville beschreibt seine Methode zur Darstellung des Chloraluminiums wie folgt:

5 Kilogr. Thonerde durch Glühen von eisenfreiem Ammoniakalaun dargestellt, wurden mit 2 Kilogr. Kohlenpulver und etwas Oel zu einer teigartigen Masse gemischt und diese stark geglüht. Die erhaltene kohlige Masse wurde in Stücke zerbrochen und in die thönerne, 10 Liter fassende Retorte C (Fig. 1203) gebracht. Diese Retorte wurde dann in einen Ofen gestellt und zum Rothglühen erhitzt, während man durch den Tubulus A einen Strom trocknes Chlorgas hineinleitete. Anfangs

Fig. 1203.



entweicht aus dem Halse D viel Wasserdampf, welchen die thonerdehaltige Kohle aus der Luft angezogen hat. Wenn das Chloraluminium zu erscheinen beginnt, verbindet man mit dem Halse D einen Porzellantrichter E, indem man die Fuge durch Einstecken von Asbest und Lutiren mit einem Gemenge von Töpferthon und Kuhhaaren dichtet. Mit der äußeren Mündung des Trichters wird eine tubulirte Glocke F verbunden, indem man die Fuge am Trichter ebenfalls lutirt. Das Chloraluminium verdichtet sich in der Glocke und bleibt vollständig darin zurück, wie stark auch der Chlorstrom sein mag. Das Chlor wird während der ersten drei Viertel der Operation von der kohlehaltigen Thonerde so gut absorbirt, daß das durch den Tubulus der Glocke entweichende Kohlenoxydgas Lackmus nicht bleicht

und leicht angezündet werden kann. Dieſes Gas raucht jedoch ſtets ein wenig wegen eines geringen Gehalts an Chlorſilicium. Wenn die Glocke *F* ſich gefüllt hat, trennt man ſie von dem Trichter, um das in ihr enthaltene kryſtalliſirte Chloraluminium herauszunehmen, und erſetzt ſie ſofort durch eine andere. Auf drei Mal entnahm Deville im Ganzen 10,15 Kilogr. Chloraluminium. In der Retorte *C* blieb etwa 1 Kilogr. kohlige Maſſe zurück, die zu ungefähr einem Drittel aus Thonerde beſtand. Der Rückſtand wurde ausgewaſchen, von Neuem mit Thonerde gemiſcht und zu einer neuen Operation verwandt, die faſt 11 Kilogr. Chloraluminium lieferte.

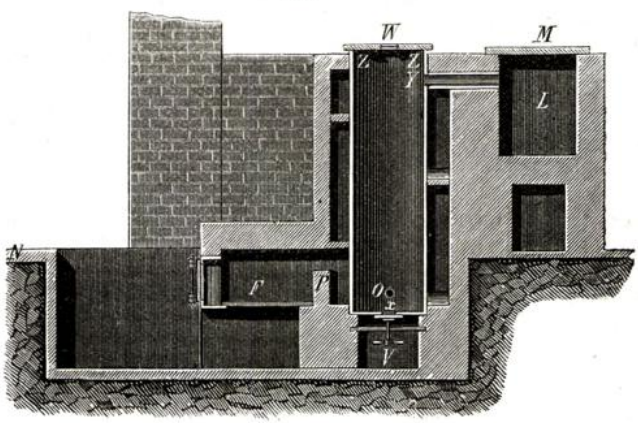
Um die Operation im großen Maßſtabe auszuführen, wandte Deville ebenfalls Thonerde an, die durch Calciniren von eiſenfreiem Ammoniakalaun dargeſtellt war. Das Calciniren geſchah in dem zur Natriumfabrikation dienenden Flammofen (ſ. Bd. III. S. 1259) in gußeiſernen cylindriſchen Töpfen, wie man ſie zur Beinſchwarzfabrikation anwendet. Der bei ſtarker Rothglühhitze calcinirte Alaun wurde gepulvert und mit Steinkohlentheer unter Zuſatz von etwas Holzkohlenpulver gemiſcht; dieſer Zuſatz iſt jedoch unnütz, wenn man das Gemenge von Thonerde und Theer etwas flüſſig macht. Die durch Bearbeitung ſorgfältig gemiſchte Maſſe bringt man in die Töpfe, verſchließt dieſe mit ihren Deckeln und ſetzt ſie in den Flammofen. Wenn keine Theerdämpfe mehr erſcheinen, nimmt man die Töpfe heraus und verwendet die darin enthaltene kohlige Maſſe, ſo lange ſie noch ganz heiß iſt.

Den Chlorſtrom lieferte eine Batterie von acht großen Steinzeugflaſchen, von denen jede genau 45 Liter Salzſäure enthielt. Vier davon wurden alle 24 Stunden beſchickt, während die übrigen ſich abkühlten. Es lieferten daher ſtets nur vier gleichzeitig Chlorgas. Daſſelbe wurde durch äußerlich mit Waſſer abgekühlte Röhren in eine mit concentrirter Schwefelſäure gefüllte Bleiflaſche geleitet und durchſtrömte dann eine große mit Chlorcalcium gefüllte Flaſche, ehe es in die Retorte gelangte.

Die Retorte war eine thönerne Gasretorte von ungefähr 300 Liter Inhalt, die man aber durch Abſchneiden an einem Ende um 30 bis 40 Centimeter verkürzt hatte. Sie wurde vertical in dem Ofen Fig. 1204 angebracht. *F* iſt die Feuerung, die Flamme gelangt über die Feuerbrücke *P* in einen ſich um die Retorte windenden ſchraubenförmigen Canal und entweicht am obern Ende der Retorte ſeitlich in die Eſſe. Am untern Ende hatte die Retorte eine quadratiſche Oeffnung *x* von 2 Decimeter Seite, die man durch eine mittelſt einer Schraube *V* gehaltene Platte verſchließen konnte. Ein die Ofenwand durchdringendes, bei *O* in die Retorte eintretendes und daſelbſt mit einem Gemenge von Töpferthon und Kuhhaaren lutirtes Porzellanrohr führt das Chlorgas bis in die Mitte der Schicht thonerdehaltiger Kohle. Dieſes Porzellanrohr war zum Schutze gegen die Flamme mit einem Tiegel umgeben, deſſen Boden herausgeſchlagen war und welchen man außerdem mit einem Gemenge von Thon und Sand gefüllt hatte. Am obern Ende war die Retorte durch eine Platte von feuerfeſtem Thon *Z* geſchloſſen, welche in der Mitte eine Oeffnung *W* von 10 bis 12 Centimeter Weite hatte. Durch dieſe Oeffnung wurde das Gemenge von Thonerde und Kohle in die Retorte geſchüttet, in dem Maße als ſie aus derſelben verſchwand. Eine 30 Centimeter unterhalb der Oeffnung *Z* befindliche Oeffnung *Y* geſtattete den Dämpfen den Ausgang, welche durch ein hier angebrachtes thönernes Rohr in die Verdichtungskammer *L* gelangten.

Die Kammer *L* war viereckig, hatte etwa 1 Quadratmeter Grundfläche und 1,2 Meter Höhe. Sie hatte eine mit dem Ofen gemeinſchaftliche Wand aus Ziegelſteinen, um ſie auf einer ziemlich hohen Temperatur zu erhalten. Alle anderen Wände müſſen in ſehr geringer Dicke aus Ziegeln aufgemauert ſein und ihre Grundfläche muß auf einem Gewölbe ruhen. Der Deckel *M* iſt beweglich und beſteht aus einer oder mehreren Fayenceplatten. Das Innere der Kammer wird mit Fayenceplatten ausgekleidet, deren Fugen man mit einem fetten Thonkitt verſtreicht. Eine an der einen Seite der Kammer angebrachte Oeffnung, welche 2 bis 3 Quadratcentimeter groß iſt, ſetzt dieſelbe mit beweglichen, im Innern mit Blei ausgekleideten Röhren in Verbindung, in denen ſich etwas fortgeriſſenes Chloraluminium anſetzt und die in einen gut ziehenden Schornſtein ausmünden. In dieſen Röhren waren Schieber angebracht, um die Verbindung mit der Eſſe mehr oder weniger unterbrechen zu können.

Fig. 1204.



Bevor man den Apparat in Betrieb bringt, müſſen ſeine verſchiedenen Theile ſorgfältig ausgetrocknet werden, namentlich die Kammer *L*, in welche man zu dieſem Zweck einen Ofen mit glühenden Kohlen ſetzt. Die Retorte, welche man ſehr langſam mit Steinkohlen erhitzt, wird am obern Ende ganz offen gelaſſen, bis ſie gut trocken iſt, worauf man die friſch dargeſtellte, noch glühende Thonerdekohle einfüllt. Man legt dann die Platte *Z* auf und verſtärkt das Feuer, bis die Retorte überall dunkelrothglühend iſt. Hierauf läßt man Chlor eintreten, verſchließt aber die Oeffnung *W* nicht eher, und läßt den Dampf nicht eher in die Kammer *L* gelangen, als bis aus der Oeffnung *Z* ſehr reichliche Dämpfe von Chloraluminium heraustreten. Wenn die

Operation gut geht, setzt sich fast alles Chloraluminium als feste dichte Masse an den Deckel *M* an. Deville erhielt auf diese Weise einmal eine dichte, plattenförmige Masse von Chloraluminium, welche fast 50 Kilogr. wog, weniger als 1 Decimeter Dicke hatte und aus dicht zusammen liegenden schwefelgelben Krystallen bestand. Wenn man annehmen kann, daß die Masse in der Retorte bis auf 30 Centimeter Höhe erschöpft ist, öffnet man *x*, läßt die erschöpfte Masse herausfallen und bringt durch *W* neue Masse in die Retorte. Das Heruntergehen der Masse in der Retorte erfolgt ganz von selbst. Die Wände der Retorte werden bald angegriffen, wenn man nicht Sorge trägt, die Masse um das Porzellanrohr herum, welches das Chlor zuleitet, oft zu erneuern. Die Retorte muß an ihrem untern Ende, da wo sie der Hitze am meisten ausgesetzt ist, mit einer Schicht feuerfester Steine umgeben sein, um sie dadurch zu schützen.

Die Dimensionen des Apparates waren, nach Deville's Angabe, offenbar schlecht berechnet, denn nach der Größe der Retorte, welche 200 Kilogr. Masse faßte, wäre der Chlorentwicklungsapparat bei Weitem zu klein, statt der vier gleichzeitig arbeitenden Flaschen wären dreißig erforderlich gewesen — (oder eine geringere Zahl größerer Apparate, vergl. Bd. I. S. 783 Fig. 207) —, um 250 Kilogr. Chloraluminium zu liefern, dann wäre aber die Condensationskammer *L* zu klein gewesen.

Später bediente man sich statt der Gasretorten solcher Retorten, die zur Destillation des Zinks auf den Zinkhütten dienen. Diese haben aber die Unannehmlichkeit, daß der Chamotte, welcher zur Anfertigung dient, mit Zink durchdrungen ist, welches als Chlorzink das Chloraluminium verunreinigt. In der Fabrik zu Nanterne werden gegenwärtig die Retorten von geringeren Dimensionen selbst angefertigt.

Bei gutem Gang der Operation ist die Verdichtung des Chloraluminiums sehr leicht, es entweicht nur etwas Chlorsilicium. Die Retorte läßt sich zwei Monate lang benutzen. In der Wand des Retortenofens kann man leicht verschließbare Oeffnungen anbringen, um zu sehen, ob die Retorte irgendwo einen Riß hat, was sich durch eine blaue, die Gegenwart des Chloraluminiums anzeigende Flamme zu erkennen giebt. Kleinere Risse dichtet man mit mit Wasserglas getränktem Asbest.

Das Chloraluminium bildet kleine krystallinische Blättchen, oder dichte krystallinische Platten, in reinem Zustande ist es farblos, gewöhnlich aber durch Spuren von Eisenchlorid oder Chlorschwefel gelblich gefärbt. An der Luft stößt es stechend riechende Dämpfe aus und absorbirt mit großer Begierde Feuchtigkeit, wobei es zu einer Flüssigkeit zerfließt, die auf 1 Aeq. Chloraluminium 12 Aeq. Wasser enthält. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich sehr leicht unter Wärmeentwicklung. Beim Erwärmen verflüchtigt es sich sehr leicht, ohne vorher zu schmelzen; nur wenn sehr große Massen plötzlich einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, tritt Schmelzung und Kochen ein.

Mit Chlornatrium verbindet das Chloraluminium sich zu einem Doppelsalz $Al_2Cl_3, NaCl$. Man erhält es, indem man beide Salze mit einander mischt und gelinde erhitzt, oder indem man bei der Darstellung des Chloraluminiums der Masse von Thonerde und Kohle Kochsalz zusetzt; es verflüchtigt sich dann das Doppelsalz und kann durch Condensation gesammelt werden. Auf die letztere Weise wird gegenwärtig das Doppelsalz zur Aluminiumfabrikation, in welcher es das Chloraluminium vollständig verdrängt hat, dargestellt. Das Doppelsalz unterscheidet sich dadurch vom Chloraluminium, daß es weniger begierig Wasser anzieht, daß es zur Verflüchtigung einer weit höhern Temperatur bedarf als dieses, daß es aber leicht schmelzbar ist und daher als Flußmittel beim Zusammenschmelzen des Aluminiums benutzt werden kann.

Ein ähnliches Doppelsalz entsteht beim Zusammenschmelzen mit Chlorkalium. Außerdem verbindet sich das Chloraluminium mit Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff, — Verbindungen, die kein technisches Interesse haben.

Fluoraluminium, Al_2F_3, erhält man nach Brunner, indem man Fluorwasserstoffsäure, aus Flußspath und Schwefelsäure entwickelt, in Thonerde leitet, welche in einem Platintiegel erhitzt wird. Die Fluorwasserstoffsäure wird dabei sofort absorbirt und es bleibt Fluoraluminium vom Ansehen der Thonerde zurück. Nach Deville erhält man es, indem man Thonerde mit wässeriger Flußsäure übergießt, eintrocknet und die Masse in einem aus dichter Kohle angefertigten Rohr, welches von außen mit Thon beschlagen ist, zum Weißglühen erhitzt und Wasserstoffgas durch das Rohr leitet. Das Fluoraluminium verflüchtigt sich dabei und setzt sich an den kälteren Theilen des Rohrs in schönen wasserhellen, dem Flußspath ähnlichen Krystallen ab. Es ist unlöslich in Wasser und Säuren, es wird sogar nicht von einer Mischung von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure gelöst. Die Verbindung des Fluoraluminiums mit Fluornatrium $Al_2F_3, 3NaF$ ist der zur Aluminiumfabrikation angewandte Kryolith.

Schwefelsaure Thonerde, concentrirter Alaun, s. Alaun Bd. I. S. 357.

Essigsaure Thonerde s. Bd. I. S. 94.

Kieselsaure Thonerde. Verbindungen der Kieselsäure mit der Thonerde kommen in großen Massen in der Natur vor, sie bilden im wasserhaltigen Zustande die Substanzen, welche man mit dem allgemeinen Namen Thon bezeichnet. Die wasserfreien Thonerdesilicate haben nur ein beschränktes Vorkommen und bieten in chemisch technischer Beziehung kaum Interesse. Die wasserhaltige kieselsaure Thonerde ist keine eigentliche Mineralspecies, sie kommt in der Natur nicht ursprünglich gebildet vor, sondern sie ist ein Zersetzungsproduct von einer Doppelverbindung von kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Alkali. Diese Doppelverbindungen, in denen auf der einen Seite kieselsaure Thonerde, auf der andern Seite kieselsaure Alkalien oder Erden stehen, bilden die wichtigsten Gesteinsmassen der Erdrinde, es gehören dahin der Feldspath, der Glimmer ꝛc.

Da man schon im gewöhnlichen Leben mit dem Namen Thon sehr verschiedenartige Substanzen bezeichnet, vom reinsten Porzellanthon bis zum Töpferthon und Lehm, so müssen wir, um die Bildung des Thons aus den Gesteinen erklären zu können, zuerst den chemischen Begriff „Thon" feststellen. Als die Thonsubstanz müssen wir ein Thonerdesilicat von der Formel $Al_2O_3,SiO_3 + 2HO$ annehmen; wir werden später nachweisen, daß diese Verbindung sich in allen Thonen und im Kaolin in höchster Reinheit findet. Die Thonsubstanz ist, wie erwähnt, vorzugsweise aus dem Feldspath entstanden; wenn auch, zum Theil wenigstens, Porzellanspath ebenfalls zur Bildung thoniger Massen beiträgt, so kommt dies jedoch hier nicht in Betracht, da ganz ähnliche Zersetzungen wie bei der des Feldspaths dabei stattfinden.

Der Feldspath ist ein Doppelsilicat von der Formel $Al_2O_3 . 3SiO_3 + KO . SiO_3$, worin ein geringer Theil der Thonerde durch Eisenoxyd, das Kali theilweise oder ganz durch Natron vertreten sein kann. Denkt man sich darin statt der Kieselsäure Schwefelsäure, so hat man die Zusammensetzung der Alaune. Die Zersetzung des Feldspaths erklärt sich am leichtesten, wenn man 3 Aeq. desselben in Rechnung zieht, wenn man also von der Formel

$$3Al_2O_3 . 9SiO_3 + 3KO . 3SiO_3$$

ausgeht, deren Elemente man sich auch folgendermaßen gruppirt denken kann:

$$3Al_2O_3 + 3KO + 12SiO_3.$$

Um in Thonsubstanz überzugehen, muß eine Spaltung dieser Verbindung stattgehabt haben, es muß ein basisches Thonerdesilicat und ein saures Kalisilicat entstanden sein nach der Formel:

$$3Al_2O_3 . 3SiO_3 + 3KO . 9SiO_3.$$

Theilen wir die erste Gruppe der Formel durch 3, so haben wir die reine Thonsubstanz im wasserfreien Zustande. Die zweite Gruppe der Formel ist ein Kalisilicat, welches in diesem Zustande in Wasser unlöslich ist, welches also, wenn keine weitere Zersetzung stattfände, der Thonsubstanz beigemengt bleiben würde. Wird davon aber durch eine weiter gehende Zersetzung 1 Aeq. Kieselsäure abgegeben, so bleibt ein Kalisilicat von der Formel:

$$3KO . 8SiO_3$$

zurück und dieses ist leicht löslich, wird also durch Wasser fortgeführt, während das Thonerdesilicat nur noch 2 Aeq. Wasser aufzunehmen braucht, um sich in die Thonsubstanz zu verwandeln. Daß eine solche Spaltung des Kalisilicats stattfindet, ist durch mehrfache Erscheinungen sehr wahrscheinlich gemacht. Es kommen in der Natur nämlich Kaoline vor, deren Zusammensetzung der Formel:

$$3Al_2O_3 . 4SiO_3$$

entspricht, worin also das aus dem Kalisilicat abgeschiedene Aequivalent Kieselsäure noch enthalten ist, während es aus anderen schon hinweggeführt ist. Dieses vierte Aequivalent Kieselsäure ist darin aber nicht in chemischer Verbindung enthalten, sondern höchst wahrscheinlich nur beigemengt, denn es läßt sich durch Behandlung mit Kalilösung fast momentan lösen, während die eigentliche Thonsubstanz nicht davon angegriffen wird.

Die Erklärung der Zersetzung des Feldspaths wurde zuerst von Forchhammer aufgestellt, er nahm jedoch für die Thonsubstanz eine etwas abweichende Formel:

$$3Al_2O_3 . 4SiO_3 + 6HO$$

an. Durch die Untersuchungen von Brogniart und Malaguti wurde aber die einfachere Formel:

$$3Al_2O_3 . 3SiO_3 + 6HO$$

oder:

$$Al_2O_3 . SiO_3 + 2HO$$

aufgestellt, indem sie die Bedeutung des vierten Aequivalents Kieselsäure nachwiesen.

Wie bei der Aufstellung einer jeden Theorie, die man nicht direct beweisen kann, der Hypothese ziemlich freier Raum gelassen werden muß, so ist es auch hier geschehen. Die Bildung des Thons wird dadurch aber so einfach und verständlich, wie man sie durch keine andere Erklärung geben könnte. Es bleibt directen Versuchen vorbehalten, ihre Richtigkeit nachzuweisen oder Besseres dafür an die Stelle zu setzen. Es fragt sich dabei hauptsächlich, durch welche Kräfte werden die verschiedenen Spaltungen herbeigeführt, wie geht es zu, daß zuerst aus der neutralen Doppelverbindung ein basisches Thonerdesilicat und ein saures unlösliches Kalisilicat entsteht. Brogniart glaubt dies durch Einwirkung elektrischer Strömungen erklären zu können. Außerdem ist es fraglich, ob ein unlösliches Kalisilicat durch Einwirkung von Wasser einfach in sich abscheidende Kieselsäure und ein lösliches Silicat verwandelt wird. Mehr Wahrscheinlichkeit scheint eine Vereinigung der Theorie von Forchhammer und Brogniart zu haben, indem man annimmt, 3 Aeq. Feldspath wurden durch Einwirkung von Wasser in der Weise zersetzt, daß 3 Aeq. Thonerde mit 3 Aeq. Kieselsäure chemisch verbunden, 1 Aeq. Kieselsäure im freien Zustande, und endlich 3 Aeq. Kali mit 8 Aeq. Kieselsäure verbunden abgeschieden werden, wobei man also die erste Spaltung Brogniart's beseitigt.

Bei der Aufstellung dieser Theorie ist ein Factor außer Acht gelassen, der jedoch stets bei der Verwitterung der Gesteinsmassen einen sehr wesentlichen Einfluß ausübt. Es ist die Kohlensäure der Luft, die in jedem Wasser gelöst und anerkanntermaßen im Stande ist, langsam eine große Zahl der am schwersten zersetzbaren Silicate aufzuschließen. Denkt man sich die Spaltung der Feldspathe durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Kohlensäure bewirkt, so würde man außer dem löslichen kieselsauren Kali eine Abscheidung von mehr freier Kieselsäure und eine Auslaugung von kohlensaurem Kali annehmen müssen. 6 Aeq. Feldspath enthalten:

$$6Al_2O_3 + 24SiO_3 + 6KO.$$

Diese würden bei der Verwitterung liefern:

$$\begin{array}{r} 6Al_2O_3 . 6SiO_3 \\ 8SiO_3 . 3KO \\ 3KO . 3CO_2 \\ 10SiO_3 \\ \hline 6Al_2O_3 + 24SiO_3 + 6KO. \end{array}$$

Nur in verhältnißmäßig seltenen Fällen ist der Thon an den Orten, auf den Lagerstätten des Feldspaths, aus welchem er entstand, geblieben. Da, wo dieses geschehen ist, bildet er die reinsten Varietäten und wird mit dem Namen Kaolin bezeichnet. Bei Weitem häufiger ist der Thon von Wasserfluthen fortgeschwemmt und an anderen Orten wieder abgelagert. Je nach der Beschaffenheit der Gebirgsmassen, über welche dieses mit Thon beladene Wasser seinen Strom nahm, je nachdem andere Wasser sich mit diesem vereinten, ist der abgelagerte Thon verhältnißmäßig rein oder mit anderen Substanzen vermischt, wodurch seine Eigenschaften nicht unwesentlich modificirt werden, so daß man ganz allmälige Uebergänge von der reinen Thonsubstanz bis zu thonhaltigen Körpern hat, in denen der Thon einen verschwindend kleinen Theil ausmacht. Diese Uebergänge hat man häufig Gelegenheit zu beobachten, indem wenige Fuß unter der Oberfläche der Erde ein starkes Thonlager ruht; dieses wird manchmal von Lehm gedeckt, über diesem liegt ein schwerer Thonboden und auf diesem ruht eine thonige, sehr fruchtbare Ackerkrume.

So verschiedenartig die Thonarten auch werden können, so sind ihnen doch gewisse Eigenschaften gemeinsam, deren Zusammentreffen eben die Bezeichnung Thon bedingt. An der Luft trocknen sie zu einer weißen oder grauen, manchmal durch Beimischungen gefärbten Masse ein, die sich zwischen den Fingern zu einem weichen Pulver zerreiben läßt und die beim Reiben und namentlich beim Anhauchen einen eigenthümlichen Geruch giebt. Im trocknen Zustande saugt der Thon begierig Wasser ein und haftet in Folge dessen an der Zunge. Beim Anfeuchten mit Wasser bildet er einen knetbaren Teig, er wird plastisch. Läßt man ihn dann wieder eintrocknen und erhitzt ihn gelinde, so erhärtet er. In vielem Wasser vertheilt, trübt er die Flüssigkeit und bleibt lange darin suspendirt, während die ihm beigemischten fremden Körper wegen ihrer größern Dichte rasch darin zu Boden sinken.

Alle Thone enthalten Thonerde, Kieselsäure, Wasser. Keiner dieser Bestandtheile, auch nicht die Verbindungen von zwei der Bestandtheile unter einander, haben plastische Eigenschaften. Die Plasticität des Thons geht sogar verloren, wenn man ihn auf 200 bis 300° erhitzt und ihm dadurch den größten Theil des chemisch gebundenen Wassers entzieht; durch Befeuchten mit Wasser ist dann die plastische Eigenschaft nicht wieder herzustellen.

Die plastischen Eigenschaften eines Thons sind um so höher, je weniger fremde Beimischungen er enthält und je reicher er an reiner Thonsubstanz ist.

Beim Erhitzen auf 100° giebt der Thon noch nicht sein chemisch gebundenes Wasser ab, dieses entweicht erst vollständig bei 300°. Beim stärkern Erhitzen verändern sich seine Eigenschaften vollständig, er wird hart und fest. Nachdem er sehr hoher Temperatur ausgesetzt gewesen ist, wird er vom Stahl nicht mehr geritzt, giebt beim Anschlagen Funken und zerbricht nur schwierig. Zugleich verringert er sein Volum bedeutend, unter Umständen bis zu 20 Proc., seine kleinsten Theilchen nähern sich und gehen unter sich wahrscheinlich andere chemische Verbindungen ein. Die Volumveränderung des Thons nennt man das Schwinden, es ist dies eine Eigenschaft, die bei den Anwendungen des Thons mannigfache Schwierigkeiten veranlaßt.

Die reine Thonsubstanz ist in jedem Ofenfeuer unschmelzbar und verändert darin ihre Farbe nicht. Die verschiedenen Thonsorten zeigen darin ein sehr abweichendes Verhalten, bedingt durch die einzelnen Beimischungen. Man kann dabei als allgemeine Regel aufstellen, daß ein Thon völlig unschmelzbar, feuerfest, sei, wenn darin keine Basen enthalten sind, welche sich mit der Kieselsäure verbinden könnten, wenn also die Beimischungen im Wesentlichen aus Quarzsand oder unschmelzbaren Silicaten bestehen, oder wenn solche schmelzbare Silicate nur in so geringen Mengen vorhanden sind, daß sie zwar im Stande sind, in der Ofenhitze die poröse Masse des Thons zu durchdringen, aber nicht eine vollständige Zersetzung der Thonsubstanz herbeizuführen. In reinem Kaolin haben wir z. B. einen vollständig unschmelzbaren Thon; wird diesem eine geringe Menge von Feldspath zugesetzt, so schmilzt dieser und giebt nach dem Erkalten dem Product einen eigenthümlich muschligen Bruch, große Festigkeit, Härte und Durchscheinheit. Bei einem größern Gehalt an Feldspath würde der Kaolin selbst zum Schmelzen zu bringen sein.

Sind durch zufällige Beimengungen basische Körper in den Thon gekommen, wie Kalk, Kali, Natron, Eisenoxyd, so führen diese je nach ihrer Menge bei höherer oder niederer Temperatur Schmelzung des Thons herbei. Ein Gehalt an Eisenoxyd hat außerdem die Eigenschaft, bei geringer Erhitzung dem Thone eine rothe Farbe zu geben.

Bei den höchsten künstlich hervorzubringenden Wärmegraden, wie in der Flamme des Knallgasgebläses, schmelzen sämmtliche Thonsorten zu einer glasigen Masse. Da solche Hitzegrade aber nur in wenig Fällen hervorgebracht werden, so kann man sie in der Praxis ganz übersehen und bezeichnet die Thone als feuerfest, welche der Hitze des Porzellanofens oder des Eisenhohofens widerstehen, ohne zu erweichen.

Die fremden Beimischungen in den Thonen haben entweder denselben hohen Grad der mechanischen Vertheilung, oder sie kommen in bedeutend gröberen und dichteren Massen in denselben vor. Der letztere Fall ist der häufigere, und man kann in Folge dessen aus den meisten Thonen durch Schlämmen verschiedene Substanzen abscheiden. Es sind dies namentlich:

Quarzkörner, kenntlich an ihrem unregelmäßigen Bruch, ihrer großen Härte, ihrer Farbe, ihrer Durchsichtigkeit.

Feldspathbruchstücke, von verschiedenen Farben, undurchsichtig, weniger hart wie der Quarz.

Glimmerblättchen, meistens grün oder schwarz, dünne Lamellen, die oft lange im Wasser suspendirt bleiben, schön glänzend und das Licht brechend.

Schwefelkies, graugelbe bis messinggelbe Stückchen, metallglänzend.

Die fremden Körper, welche im Thon in so hohem Grade der Vertheilung vorkommen, daß man sie durch Schlämmen nicht trennen kann, sind vorzugsweise kohlensaurer Kalk, Eisenoxyd, Alkalien und bituminöse Substanzen.

Kohlensauren Kalk erkennt man an dem Aufbrausen bei Uebergießen mit Säuren. Ein geringer Gehalt an kohlensaurem Kalk schadet der Plasticität des Thons nicht. Kalkreiche Thone nennt man Mergel. So lange ihr Kalkgehalt 10 bis 12 Proc. nicht übersteigt, lassen sie sich gut verarbeiten und nehmen nach dem Brennen große Härte an. Die Thonmergel werden vielfach zur Fabrikation des gewöhnlichen Töpfergeschirrs gebraucht. Bei höherem Kalkgehalt geht der Thon in den Kalkmergel über, der mehr und mehr seine Plasticität verliert und wenig Verwendung mehr finden kann.

Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat kommt in den meisten Thonen vor, im erstern Falle haben sie eine rothe, im letztern Falle eine gelbe ockerige Farbe, die aber nach dem Brennen ebenfalls roth wird. Man erkennt es also schon an der Farbe des rohen Thons, oder beim Erhitzen einer kleinen Probe im gewöhnlichen Ofenfeuer. Ganz eisenfreie Thone, die nach dem Erhitzen völlig weiß bleiben, kommen nur an wenig Orten vor.

Das Eisenoxyd verringert eben so wenig die plastischen Eigenschaften des Thons, wie der kohlensaure Kalk; beide erhöhen aber, sobald sie in irgendwie größeren Mengen darin vorkommen, seine Schmelzbarkeit sehr bedeutend.

Alkalien finden sich wohl ohne Ausnahme in allen Thonarten, es variirt ihre Menge von 0,3 bis 3 Proc. Man erkennt ihre Anwesenheit nicht an dem äußern Ansehen oder durch einfache Prüfung, wie beim Eisenoxyd oder kohlensauren Kalk; nachweisen kann man sie nur durch eine genaue chemische Untersuchung.

Bituminöse Substanzen ertheilen dem Thon häufig eine graue, blaue oder sogar schwarze Farbe, man erkennt sie außerdem an dem eigenthümlichen Geruch, welchen man beim Zerreiben oder beim Erwärmen des Thons bemerkt. Ihre Gegenwart ist nicht schädlich, da sie schon bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur verbrennen und dann entweder die weiße Farbe des reinen oder die rothe des eisenhaltigen Thones zum Vorschein kommen lassen. Bei einem sehr hohen Gehalt von Bitumen und bei Anwendung geringer Hitze beim Brennen kann man aus solchen Thonen schwarze Geschirre von angenehmer Farbe darstellen.

Nach ihren Eigenschaften und technischen Anwendungen kann man die Thone in zwei große Classen zerlegen: in unschmelzbare, feuerfeste, und schmelzbare; zu der ersten Classe gehört:

Der Kaolin, reinste Varietät des Thons, noch auf der Lagerstelle des Feldspaths befindlich.

Der Pfeifenthon, von seiner Lagerstelle fortgeschwemmt, enthält meist Spuren von Eisenoxyd.

Von den schmelzbaren Thonen unterscheidet man:

Töpferthon, erträgt noch ziemlich starke Hitze, erweicht aber im Porzellanofen, enthält Eisenoxyd und Kalk in verschiedenen Verhältnissen.

Thonmergel, reich an Kalk, leicht schmelzbar.

Lehm, durch vielerlei Beimischungen, namentlich Sand, Kalk ꝛc., verunreinigt.

Röthel, Bolus, Ocker mit überwiegendem Gehalt an Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat, von geringer Anwendbarkeit.

Die folgende Tabelle wird eine Uebersicht der Zusammensetzung vieler verschiedener bei 100° getrockneter Thone, mit Ausnahme der Kaoline, geben:

Fundort.	Wasser.	Kieselsäure.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Kalk.	Magnesia.
1) Abondant bei Dreux (Dép. Eure et Loire)	13,10	50,60	35,20	0,40	—	—
2) Arcueil (Dép. Seine)	11,01	62,14	22,00	3,09	1,68	Spur
3) Belin (Dép. Ardennes)	8,64	63,57	27,45	0,15	0,55	Spur
4) Echassières (Dép. Allier)	16,40	49,20	34,00	—	—	—
5) Etrépigny (Dép. Jura)	9,96	70,00	18,50	0,50	0,75	Spur
6) Forges (Dép. Seine inférieure)	11,00	65,00	24,00	Spur	—	—
7) Gaujac (Dép. Landes)	14,50	46,50	38,10	—	Spur	—
8) Hayange (Dép. Moselle)	7,50	66,10	19,80	6,30	—	—
9) Klingenberg (Dép. Vosges)	16,00	48,32	32,48	1,52	1,64	Spur
10) Labouchade bei Montluçon (Dép. Allier)	12,00	55,40	26,40	4,20	—	—
11) Leyval (Dép. Charente inférieure)	12,60	52,00	31,60	4,40	—	—
12) Livernon (Dép. Lot)	18,00	49,00	24,00	6,26	2,00	—
13) Malaise (Dép. Haut-Vienne)	15,00	52,55	26,50	0,55	3,00	1,50
14) Montereau (Dép. Yonne)	10,00	64,40	24,60	Spur	—	—
15) Provins (Dép. Seine et Oise)	—	57,00	37,00	4,00	1,70	—
16) Retourneloup (Dép. Seine et Marne)	16,96	42,00	38,96	0,85	1,04	0,17
17) Salavas (Dép. Ardèche)	11,05	58,76	25,10	2,50	Spur	2,51
18) Saveignies (Dép. Oise)	—	65,00	31,00	1,00	Spur	2,00
19) Straßburg (Dép. Bas-Rhin)	12,00	66,70	18,20	1,60	—	0,60
20) Vaugirard (Dép. Seine)	14,58	51,84	26,10	4,91	2,25	0,23
21) Insel Bornholm, Schweden	5,92	72,50	19,50	1,00	0,18	0,50
22) Helsingborg, Schweden	9,00	60,70	20,45	7,93	0,55	0,47
23) Gloukoff, Rußland	16,50	46,35	37,00	—	—	0,15
24) Devon, England	11,20	49,60	37,40	—	—	—
25) Longport, England	10,60	54,50	16,50	13,50	3,37	—
26) Stourbridge, England	17,34	45,25	28,77	7,72	0,47	—
27) Ardennes, Belgien	19,00	52,00	27,00	2,00	—	—
28) Antragues, Belgien	9,00	71,00	19,00	—	—	—
29) Lautersheim, Rheinprovinz	13,56	49,00	33,09	2,10	2,00	0,20
30) Valendar, Rheinprovinz	6,75	65,27	24,19	1,00	—	2,02
31) Großallmerode, Hessen	14,00	47,50	34,37	1,24	0,50	1,00
32) Meißen, Sachsen	11,70	61,52	20,92	0,50	0,02	4,97
33) Theuberg, Böhmen	10,00	58,39	27,94	Spur	2,74	1,00
34) Gottweith bei Krems, Oesterreich	10,00	65,60	20,75	2,00	1,65	Spur

Eigenschaften und Anwendung der vorstehenden Thone:

1) Weiß, plastisch, feuerfest. Zur Fayencefabrikation, Porzellankapseln, Stahlschmelztiegeln.

2) Schwärzlich, plastisch. Zu Töpfergeschirr.

3) Grau, plastisch, unschmelzbar, aber in der stärksten Gluth der Porzellanöfen etwas sinternd. Zu Fayence.

4) Weiß, plastisch, unschmelzbar.

5) Grünlich, fett, mit Quarzkörnern vermischt, unschmelzbar. Zur Fayence.

6) Grau, plastisch. Sehr geschätzt zur Darstellung von Glashäfen, zu feiner und ordinärer Fayence.

7) Weiß, plastisch. Angewandt zu Porzellankapseln.

8) Sandig, gelblich. Zu feuerfesten Steinen.

9) Grau, plastisch. Zu Glashäfen und Gießtiegeln für Glashütten.

10) Gelblich weiß, hart. Zu Glashäfen.

11) Weiß, roth marmorirt. Zu Glashäfen.

12) Roth. Zur Nachahmung des rothen etruskischen Töpfergeschirres.

13) Plastisch, roth geadert, unschmelzbar im stärksten Feuer. Zu Porzellankapseln.

14) Hellgrau, plastisch. Sehr geschätzt zur Nachahmung des englischen Steinguts.

15) Weißlich, plastisch. Zu feuerfesten Steinen und zu Porzellankapseln in der Fabrik zu Sèvres.

16) Grau, plastisch, mit rothen Adern, unschmelzbar. Anwendung wie Nr. 15.

17) Röthlich, plastisch, mit Glimmerblättchen, unschmelzbar, wird im Porzellanofen grau. Zu Gußstahltiegeln.

18) Schwärzlich, plastisch. Zur Anfertigung von ordinärer Fayence und Töpfergeschirr.

19) Grau, plastisch. Zu Thonpfeifen.

20) Schwärzlich, plastisch, geadert. Zu gewöhnlichem Töpfergeschirr.

21) Grau, plastisch. Zu Porzellankapseln.

22) Graulich, plastisch. Zu Steingut.

23) Weiß, plastisch. Zur Porzellanmasse in Petersberg.

24) Grau, plastisch. Zu englischem Steingut.

25) Violett, plastisch. Zu Ziegeln.

26) Schwarz, wenig plastisch, unschmelzbar. Zu Gußstahltiegeln und feuerfesten Steinen.

27) Weiß, plastisch. Zu Fayence, zu Glashäfen, Tiegeln ꝛc.

28) Grau, plastisch. Sehr gesucht zur Darstellung von Glashäfen, Gasretorten, feuerfesten Steinen, Fayence.

29) Weißlich, plastisch. Zu feinem Töpfergeschirr.

30) Graulich, plastisch. Zu Töpfergeschirr, Coblenzer Geschirr.

31) Plastisch, grau. Bekannt durch seine Anwendung zur Darstellung von Schmelztiegeln.

32) Schwärzlich, quarzführend. Zu Porzellankapseln in Meißen.

33) Grau, plastisch, fühlt sich sanft an. Zu Porzellankapseln.

34) Schmutzig hellgrün mit rothen Flecken. Zu Porzellankapseln.

Kaolin. Die Thonarten bieten so mannigfache Varietäten mit so allmäligen Uebergängen, daß es kaum möglich ist, eine genauere Beschreibung als in großen Umrissen davon zu geben. Die einzige wirklich genau zu charakterisirende Varietät ist der Kaolin.

Der Kaolin unterscheidet sich schon dadurch von den übrigen Thonen, daß er nicht wie diese in größeren Schichten, als Ausfüllung von Mulden u. s. w., sondern stets in kleineren Massen, gewissermaßen nesterförmig im primitiven Gestein, vorzugsweise im granitischen und porphyrischen, vorkommt.

Man unterscheidet drei Arten, thonigen, sandigen und körnigen Kaolin.

Der thonige Kaolin tritt in weichen, im feuchten Zustande schmierigen Massen auf, ist sehr weiß, geschmeidig, plastisch.

Der sandige Kaolin hinterläßt beim Schlämmen mehr oder weniger feine Quarz- und Feldspathkörner.

Der körnige Kaolin besteht aus einer weißen, bröckligen, nicht plastischen Masse, es ist ihm noch viel unzersetztes Gestein beigemengt, von welchem sich der reine oder thonige Kaolin durch Schlämmen sondern läßt.

Den Kaolin findet man nur in Gesteinen, von denen der Feldspath einen Bestandtheil ausmacht, und von den Feldspathen ist auch nur der Kalifeldspath oder der Orthoklas sehr zur Kaolinisirung geneigt. Die schönsten Kaolinbildungen kommen in sogenannten Halbgraniten vor, in welchen der Glimmer fast ganz zurücktritt und die nur aus Quarz und Feldspath bestehen. Es gehört dahin namentlich die Varietät des Granits, welche man Pegmatit genannt hat. Diese Formation tritt besonders schön bei Saint-Yrieix*) bei Limoges (Dep. Haute-Vienne) auf, außerdem zu Saint-Stephens in Cornwall, in den Pyrenäen. Im Granit findet er sich bei Aue bei Schneeberg in Sachsen, Carlsbad in Böhmen, Saint-Austell in Cornwall. Als Zersetzungsproduct des Porphyrs zu Seilitz bei Meißen, Sornzig bei Mügeln und Rasephas bei Altenburg, zu Morl bei Halle. Im Eurit zu Tretto bei Schio. Im Diorit zu Saint-Yrieix.

Wenn man den Kalifeldspath auch als ein neutrales Doppelsilicat von Kali und Thonerde bezeichnen kann, so kommen doch stets darin geringe Mengen anderer Körper vor, die theils bei der Zersetzung im Kaolin zurückbleiben, theils mit fortgeschwemmt werden. Ebenso verhalten sich die übrigen Gemengtheile der Gebirgsmassen, in denen sich der Kaolin gebildet hat. Man muß daher im Kaolin drei verschiedene Gemengtheile unterscheiden. Ein Theil derselben ist durch verdünnte Säuren ausziehbar, es ist dies ein Rest von Kalk, Magnesia, Spuren von Eisenoxyd und Alkalien. Ein anderer Theil, der eigentliche Kaolinthon und die freie, bei der Zersetzung abgeschiedene Kieselsäure, läßt sich durch abwechselnde Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Natronlösung entfernen. Diesen Behandlungen widersteht ein Rest von unzer-

*) Es finden sich mehrere verschiedene Schreibweisen dieses Namens, so Saint Yrieix, Saint Yrieux, Sainte Yriezla-Perche.

setztem Gestein, also Feldspath, Quarz u. s. w. Berücksichtigt man dieses, so wird der Zusammenhang zwischen Feldspath und Kaolin aus den Analysen verständlicher.

Wir lassen hier zunächst einige Analysen von Feldspathen, die zur Kaolinisirung geneigt sind, folgen:

	Newcastle (Delaware).	Sargadelos (Galizien).	Halle.	Quabenstein.	Oporto.	Dironplace (Wilmington).	Calabrien.	Serdobole.
Kieselsäure	62,20	62,00	62,76	61,37	62,06	58,70	65,87	64,03
Thonerde	19,78	19,48	19,20	20,37	19,61	23,95	20,60	18,47
Kali	15,14	15,72	14,90	15,75	16,07	12,64	Spur	15,24
Natron	—	—	—	—	—	—	11,10	—
Magnesia	0,50	0,12	0,18	0,16	0,16	0,31	0,20	0,18
Kalk	0,58	0,35	0,46	0,39	0,38	2,09	0,38	0,67
Eisen und Mangan	Spur	Spur	Spur	—	—	Spur	Spur	—
Feuchtigkeit	1,53	1,64	1,70	1,31	1,11	1,65	1,20	1,02
Verlust	0,27	0,69	0,80	0,79	0,61	0,66	0,65	0,39
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Chemische Formel	Al_2O_3,KO, $4SiO_3$	Al_2O_3,KO, $4SiO_3$	Al_2O_3,KO, $4SiO_3$	Al_2O_3,KO, $4SiO_3$	Al_2O_3,KO, $4SiO_3$	Al_2O_3,KO, $4SiO_3$	Al_2O_3,NaO, $4SiO_3$	Al_2O_3,KO, $4SiO_3$

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Zusammensetzung einer großen Anzahl verschiedener Kaoline und des unlöslichen Rückstandes (zusammengezogen nach den Untersuchungen von Brogniart und Malaguti). Es ist darin sowohl die Zusammensetzung der reinen Thonsubstanz, die Quantität der freien Kieselsäure, des in verdünnten Säuren löslichen Theils, wie des unlöslichen Rückstandes, angegeben. Berechnet man danach die Zusammensetzung der Thonsubstanz, so ergiebt sich in den bei Weitem meisten Fällen die Formel Al_2O_3, $SiO_3 + 2HO$, während nur wenige Ausnahmen ein anderes Verhältniß zeigen.

Fundort.	Kieselsäure im Ganzen.	Freie Kieselsäure.	Thonsubstanz.			In verdünnten Säuren löslich.			Unlöslicher Rückstand.
			Kieselsäure.	Thonerde.	Wasser.	Kalk, Magnesia, Kali.	Kalk, Magnesia, Natron.	Eisen und Mangan.	
Limoges	42,07	10,98	31,09	34,65	12,17	1,33	—	Spur	9,76
Louhossoa bei Bayonne	43,12	Nicht getrennt		33,00	23,00	—	0,50	Spur	—
Pieux bei Cherbourg	42,31	2,43	39,88	34,51	12,09	1,39	—	Spur	9,67
Mercus (Ariège)	27,22	Nicht getrennt		20,00	9,03	1,24	—	0,48	42,00
Mende (Lozère)	35,61	Nicht getrennt		22,33	9,70	4,32	—	3,37	24,64
Clos de Madame (Allier)	39,91	2,67	37,24	36,37	12,94	1,80	—	Spur	8,96
Chabrol (Puy-de-Dome)	32,93	7,79	25,14	29,88	10,73	1,56	—	Spur	24,87
Breage (Cornwall)	46,63	1,27	45,36	24,06	8,74	0,60	NaO Spur	Spur	19,65
Plymton (Devonshire)	44,26	10,19	34,07	36,81	12,74	1,55	—	Spur	4,30
Chiesi (Insel Elba)	45,03	1,16	43,87	32,24	11,36	3,21	—	Spur	8,14
Bourgmanero (Piemont)	23,94	6,62	17,32	21,14	7,42	—	—	1,23	48,00
Tretto bei Schio	37,07	Nicht getrennt		25,28	6,64	6,33	—	Spur	24,64
Rama (Passau)	42,15	9,71	36,77	37,08	12,83	2,85	Spur	0,56	4,50
Auerbach (Passau)	32,48	7,13	25,35	29,45	10,50	1,13	—	Spur	26,42
Diendorf bei Hafnerzell (Passau)	28,61	7,17	21,44	25,75	9,60	1,57	—	Spur	34,44
Aue bei Schneeberg	35,98	1,76	34,22	34,12	11,09	0,69	—	Spur	18,00
Kaschna bei Meißen	29,42	1,82	27,60	25,00	9,80	0,71	—	Spur	33,52
Seilitz bei Meißen	40,78	9,10	31,68	34,16	12,10	0,60	NaO Spur	Spur	12,33
Schletta bei Meißen	39,10	0,67	38,48	20,92	7,26	3,98	—	1,31	27,50
Morl bei Halle	26,10	4,44	21,66	22,50	7,55	—	—	Spur	43,84
Sosa bei Johanngeorgenstadt	45,07	Nicht getrennt		38,15	9,69	1,80	—	Spur	5,53
Zetlitz bei Carlsbad	33,98	4,95	29,03	26,66	9,55	1,13	—	Spur	28,63
Münchshoff bei Carlsbad	44,12	2,40	41,72	40,61	13,56	0,95	—	Spur	0,74
Prinzdorff in Ungarn	26,76	1,00	25,76	15,17	5,22	1,83	—	0,56	50,40
Bornholm (Schweden)	38,57	7,04	31,53	34,99	12,52	0,54	0,93	—	13,36
Nisanski (Rußland)	29,30	Nicht getrennt		47,83	22,23	—	0,68	Spur	—
Oporto (Portugal)	40,62	3,72	36,90	43,94	14,62	—	—	—	0,11
Sargadelos (Galizien)	43,25	6,48	36,77	37,38	12,83	0,88	—	Spur	5,64
Wilmington (Delaware)	32,69	12,23	20,46	35,01	12,12	1,14	0,72	Spur	22,81
Newcastle (Delaware)	29,73	9,39	20,34	25,59	8,94	—	—	—	34,99
China	13,72	Nicht getrennt		9,80	2,62	KO 3,08	—	0,43	68,18

Analyse des Aluminiums und seiner Verbindungen. Das Aluminium wird stets in der Form von Thonerde bestimmt. Ist der Gehalt an Aluminium oder an Thonerde in einem reinen Thonerdesalz mit flüchtiger Säure, wie in essigsaurer Thonerde, salpetersaurer, salzsaurer Thonerde, zu bestimmen, so braucht man dieses nur heftig zu glühen, um reine Thonerde zurückzubehalten. Die schwefelsaure Thonerde hält selbst beim stärksten Glühen etwas von ihrer Säure zurück und kann daher nicht durch bloßes Glühen bestimmt werden. In den meisten Fällen wird man die Thonerde aus ihrer Lösung in Säuren als Thonerdehydrat fällen und nach dem Glühen wägen. Es sind dabei einige Vorsichtsmaßregeln erforderlich, ohne deren Anwendung man keine genauen Resultate erhält. Das Thonerdehydrat verliert sein Wasser bei schwacher Glühhitze, die dabei zurückbleibende Thonerde ist aber im hohen Grade hygroskopisch und zieht mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an; sie verliert diese Eigenschaft durch sehr heftiges Glühen (vergl. S. 30). Vor dem Glühen trocknet man das Hydrat so scharf wie möglich, bringt es mit seinem Filter in einen Platintiegel und erhitzt zuerst sehr gelinde, weil beim raschen Erhitzen leicht eine Decrepitation eintritt, welche Stücke der Thonerde aus dem Tiegel schleudern kann. Nach einiger Zeit öffnet man den Tiegel, legt ihn schräg über die Flamme der Lampe und verbrennt die Filterkohle. Ist dies geschehen, so bedeckt man den Tiegel wieder und erhitzt so stark als irgend möglich. Der noch fast glühend heiße Tiegel wird in ein mit einer matten Glasplatte luftdicht zu verschließendes Glas, auf dessen Boden sich Chlorcalcium befindet, gebracht und darin erkalten gelassen, worauf man ihn mit seinem Inhalte möglichst rasch wägt.

Wird die Thonerde aus einer Lösung, welche größere Mengen von Alkalien enthält, durch Ammoniak gefällt, so fällt stets ein Theil der Alkalien mit der Thonerde nieder und ist nicht durch Auswaschen von ihr zu trennen. Um daher die Thonerde rein zu erhalten, fällt man sie durch Ammoniak aus einer siedend heißen Lösung, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser, löst das Thonerdehydrat auf dem Filter durch Uebergießen mit Salzsäure, wäscht das Filter so lange mit siedendem Wasser, bis einer der abfließenden Tropfen keine saure Reaction mehr zeigt, und fällt aufs Neue aus der vorher zum Sieden erhitzten Lösung durch Ammoniak. Der Niederschlag wird dann vollständig ausgewaschen und unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln geglüht und gewogen.

Das Thonerdehydrat ist nicht unlöslich in Ammoniak, seine Löslichkeit wird aber durch die Anwesenheit von Ammoniaksalzen sehr vermindert oder ganz aufgehoben. Hat man daher die Thonerde nicht aus einer stark sauren Lösung zu fällen, in welchem Falle hinreichend Ammoniaksalze gebildet werden, so fügt man vor dem Zusatz des Ammoniaks eine größere Menge Salmiak hinzu.

Die Thonerde kann nicht direct durch Ammoniak gefällt werden bei Gegenwart von Kieselsäure und Phosphorsäure, weil diese mit niederfallen würden.

Da die Thonerde aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, so kann man dadurch sämmtliche Metalle, deren Schwefelverbindungen in Säuren unlöslich sind, von der Thonerde trennen.

Am häufigsten ist die Thonerde von Eisenoxyd zu trennen. Dieses gelingt leicht, sobald keine Phosphorsäure zugegen ist. Man leitet in die saure Lösung so lange schweflige Säure, bis alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ist, erhitzt zum Sieden und fügt einen Ueberschuß von Kali- oder Natronlauge hinzu. Es wird dadurch ein voluminöser weißer Niederschlag von Eisenoxydulhydrat gefällt. Man fährt fort zu kochen, bis dieser Niederschlag eine schwarze Farbe angenommen hat und dicht und körnig geworden ist, bis er sich durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyduloxyd verwandelt hat. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt, der Niederschlag gewaschen, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und die Thonerde mit Ammoniak gefällt. Da sie so leicht Kali oder Natron enthält, so wird sie nach dem Waschen wieder in Salzsäure gelöst und von Neuem gefällt. Das Eisenoxyduloxyd wird in Salzsäure gelöst, die kalte Flüssigkeit mit Chlor- oder Bromwasser vermischt, um alles Eisen zu oxydiren, zum Sieden erhitzt, das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, welches nach dem Waschen getrocknet und gewogen wird.

Bequemer gelingt die Bestimmung beider Körper auf folgende Weise:

Die Eisenoxyd und Thonerde enthaltende Flüssigkeit wird bis zu einem bestimmten Volumen, z. B. 200 C.-C., verdünnt. In der einen Hälfte der Flüssigkeit fällt man durch Ammoniak gemeinschaftlich Eisenoxyd und Thonerde und bestimmt nach dem Waschen deren Gewicht. In der andern Hälfte reducirt man das Eisenoxyd zu Oxydul durch Zink und bestimmt das Eisen mit übermangansaurem Kali (Chamäleon), wie Bd. III. S. 108 beschrieben ist. Berechnet man das Eisen auf Oxyd, so braucht man dieses nur von dem gefundenen Gewicht des Eisenoxyds und der Thonerde abzuziehen, um den Gehalt an Thonerde zu finden.

Ist in einer zu untersuchenden Substanz außer Thonerde und Eisenoxyd noch Phosphorsäure zugegen, so entfernt man zuerst die Phosphorsäure, indem man eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammoniak hinzufügt, und die saure Flüssigkeit mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Phosphorsäure scheidet sich dabei vollständig als gelbes krystallinisches phosphorsaures-molybdänsaures Ammoniak ab, welches man abfiltrirt und mit Wasser, welches etwas von der molybdänsauren Lösung enthält, auswäscht. Das Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt und Eisenoxyd von Thonerde wie oben getrennt. Den phosphorsäurehaltigen Niederschlag übergießt man mit Ammoniak, worin er sich leicht löst, fügt Salmiak und dann schwefelsaure Magnesia hinzu. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen filtrirt man die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ab und bestimmt darin die Phosphorsäure, wie Bd. III. S. 879 beschrieben. Zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure ist ein sehr großer Ueberschuß von molybdänsaurem Ammoniak erforderlich, man muß daher, um sich zu überzeugen, das Filtrat mit einer neuen Portion der Lösung vermischen und zum Sieden erhitzen, wobei weder eine gelbliche Färbung der Flüssigkeit, noch ein Niederschlag

entstehen darf. Diese Methode ist namentlich sehr geeignet, wenn es sich um Bestimmung kleiner Mengen von Phosphorsäure neben viel Eisenoxyd und Thonerde handelt, wie es z. B. bei der Untersuchung von Bodenarten ꝛc. der Fall ist.

Kommt viel Phosphorsäure neben Thonerde vor, wie z. B. bei der Analyse des Wawellits, so mischt man die sehr fein gepulverte Substanz mit 1 bis 2 Th. Kieselsäure und 6 Th. kohlensaurem Natron-Kali und erhitzt im Platintiegel so lange, bis die Masse vollkommen ruhig fließt, wobei man den Tiegel bedeckt hält, weil sonst von der schmelzenden Masse kleine Theilchen durch die entweichende Kohlensäure umhergeschleudert werden könnten. Nach dem Erkalten legt man den Tiegel in ein Glas mit Wasser, fügt kohlensaures Ammoniak hinzu und läßt so lange in der Kälte stehen, bis die Masse im Tiegel sich bis auf einen weißen Niederschlag gelöst hat. Dieser Niederschlag besteht aus kieselsaurer Thonerde, während alle Phosphorsäure in der Lösung enthalten ist. Den Niederschlag trennt man von der Flüssigkeit durch Filtration, löst ihn in Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, digerirt einige Stunden lang bei 100°, befeuchtet dann mit concentrirter Salzsäure und übergießt mit heißem Wasser. Die Kieselsäure bleibt ungelöst und kann von der Thonerde durch Filtration getrennt werden. Im Filtrat fällt man die Thonerde durch Ammoniak. Zur Bestimmung der Phosphorsäure neutralisirt man die von der kieselsauren Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, verdampft zur Trockne, um gelöste Kieselsäure abzuscheiden, löst in Wasser und fällt, nachdem die Kieselsäure abfiltrirt ist, unter Zusatz von Salmiak und Ammoniak durch schwefelsaure Magnesia.

Die Trennung der Thonerde von den übrigen Körpern, mit denen sie gewöhnlich gemeinschaftlich vorkommt, wird sich am besten an einem Beispiel erklären lassen. Wir wählen dazu ein in Säuren unlösliches Silicat, welches Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kalk, Magnesia und Alkalien enthält. Die Substanz wird zuerst im Achatmörser zu einem absolut feinen Pulver zerrieben. Ein gewogener Theil davon wird im Platintiegel mit seinem acht- bis zehnfachen Gewicht kohlensaurem Natron-Kali gemischt und bei aufgelegtem Deckel zuerst schwach, darauf allmälig zum vollen Glühen erhitzt, wobei man die Temperatur so regulirt, daß die durch das Entweichen der Kohlensäure aufschäumende Masse nicht übersteigen kann. Man unterhält die Glühhitze so lange, bis das Ganze vollkommen ruhig fließt und keine Gasbläschen mehr bemerkbar sind. Nach dem Erkalten legt man den Tiegel sammt Deckel in ein Becherglas, übergießt mit heißem Wasser und läßt damit eine Stunde digeriren, um die löslichen Salze möglichst auszuziehen. Dann giebt man tropfenweis Salzsäure hinzu, läßt aber zwischen jedem neuen Zusatz so lange Zeit vergehen, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Würde man gleich anfangs einen Ueberschuß von Salzsäure anwenden, so würde die Kieselsäure in compacter Form abgeschieden werden und Theile der Substanz so fest umhüllen, daß der weitere Angriff der Salzsäure sehr erschwert würde. Nach und nach giebt man dann so viel Salzsäure zu, bis durch einen fernern Zusatz keine Kohlensäure mehr ausgetrieben wird. Es wird dann entweder Alles gelöst, oder ein Theil der Kieselsäure in leichten, weißen Flocken abgeschieden sein. Man nimmt dann den Platintiegel vorsichtig heraus und spült ihn mit Wasser ab. Sollte sich am Boden des Glases ein schweres sandiges Pulver abscheiden, so ist dies ein Beweis, daß entweder die Substanz nicht fein genug gepulvert war, oder daß die Schmelzung nicht lange genug fortgesetzt wurde. Man thut dann am besten, wieder von vorn mit feiner gepulverter Substanz zu beginnen.

Die saure Lösung wird dann in demselben Glase im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand wenigstens mehrere Stunden lang bei 100° digerirt. Die Kieselsäure ist dadurch völlig unlöslich geworden. Man befeuchtet den Rückstand mit concentrirter Salzsäure und erhitzt ihn mit Wasser zum Sieden, filtrirt und wäscht die Kieselsäure mit heißem Wasser vollständig aus. Nach dem Trocknen schüttet man die Kieselsäure aus dem Filter auf ein Stück schwarzes Glanzpapier, verbrennt das Filter im Platintiegel und fügt erst dann die übrige Kieselsäure zur Asche des Filters. Diese wird stark geglüht und nach dem Erkalten rasch gewogen, weil sie leicht Feuchtigkeit absorbirt.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle Salze als Chlorverbindungen, das Eisen als Chlorid, das Mangan als Chlorür. Man erhitzt zum Kochen, neutralisirt die freie Säure, soweit es thunlich ist ohne einen bleibenden Niederschlag hervorzubringen, mit kohlensaurem Natron, läßt erkalten und fügt in Wasser vertheilten kohlensauren Baryt hinzu, wodurch Eisenoxyd und Thonerde gefällt werden. Diese filtrirt man zusammen mit dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryt ab, wäscht sie mit kaltem Wasser aus, löst den Niederschlag in Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fällt den Baryt aus der siedenden Flüssigkeit durch Schwefelsäure. In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit trennt man Eisenoxyd und Thonerde nach einer der oben beschriebenen Methoden.

Die von dem Eisenoxyd, der Thonerde und kohlensaurem Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird kalt mit Chlor- oder Bromwasser vermischt, um das Manganchlorür in Chlorid zu verwandeln, und dann ebenfalls mit kohlensaurem Baryt vermischt, wodurch Manganoxyd gefällt wird. Dieses filtrirt man mit dem überschüssigen kohlensauren Baryt ab, löst nach dem Auswaschen in Salzsäure, fällt den Baryt in der verdünnten siedenden Flüssigkeit durch Schwefelsäure und fällt das Mangan in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Natron als kohlensaures Manganoxydul, welches nach dem Auswaschen und Trocknen bei Zutritt der Luft stark geglüht und als Manganoxyduloxyd gewogen wird.

In der vom Manganoxyd und kohlensauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit ist noch Kalk und Magnesia zu bestimmen, außerdem ist noch Baryt darin enthalten, den man aus der siedenden Flüssigkeit, nachdem man mit Salzsäure sauer gemacht hat, durch Schwefelsäure fällt und abfiltrirt. Das Filtrat wird zunächst mit so viel essigsaurem Ammoniak vermischt, daß alle in der Lösung enthaltene freie Säure an Ammoniak gebunden

wird und dann, nachdem man zum Sieden erhitzt hat, oxalsaures Ammoniak zugesetzt, um den Kalk zu fällen. Der oxalsaure Kalk fällt aus einer heißen, freie Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit als schweres krystallinisches Pulver nieder, welches sich leicht filtriren und auswaschen läßt, während er, wenn er aus einer kalten, nicht sauren Lösung gefällt wird, sich in höchst vertheiltem Zustande abscheidet, sich schwer absetzt und fast regelmäßig beim Auswaschen durch das Filter geht. Er wird nach dem Auswaschen geglüht, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen, damit sehr vorsichtig eingetrocknet, wieder sehr schwach geglüht und als kohlensaurer Kalk gewogen.

Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit phosphorsaurem Natron und einem großen Ueberschuß von Ammoniak vermischt und die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Ammoniakwasser gewaschen, nach dem Trocknen sehr allmälig zum starken Glühen erhitzt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Es bleibt nun nur noch die Bestimmung der Alkalien übrig. Diese muß in einer besondern Probe vorgenommen werden. Eine gewogene Menge der zur höchsten Feinheit zerriebenen Substanz wird in einer Platinschale mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure übergossen, nach einigen Stunden mit Schwefelsäure vermischt und damit so lange erwärmt, bis der größte Theil der freien Schwefelsäure verdampft ist. Die Gesammtmenge der Kieselsäure hat sich dann als Fluorkieselwasserstoffsäure verflüchtigt, alle Basen sind mit Schwefelsäure verbunden. Der Rückstand muß sich in siedendem Wasser vollkommen klar lösen, wenn die Abscheidung der Kieselsäure gelungen ist. Sollte ein Rückstand bleiben, so behandelt man diesen noch einmal mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und fügt dessen Lösung zu der ersten Flüssigkeit.

Bei der Lösung der schwefelsauren Salze muß jedoch, wenn viel Kalk zugegen ist, eine große Menge heißes Wasser angewandt werden, weil der schwefelsaure Kalk schwer löslich ist. Man vermischt dann zunächst mit essigsaurem Ammoniak und fällt den Kalk durch oxalsaures Ammoniak, wie oben beschrieben ist. Das Filtrat engt man durch Verdampfung bedeutend ein, vermischt nach dem Erkalten mit Chlor- oder Bromwasser und fällt Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd durch Ammoniak. Der Niederschlag enthält außerdem einen Theil der Magnesia, die hier aber nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch schwefelsaures Kali, Natron, Ammoniak und Magnesia, nebst sonstigen Ammoniaksalzen. Man verdampft zur Trockne in einer Platinschale und glüht, bis keine Dämpfe von Ammoniaksalzen mehr entweichen. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, filtrirt wenn es nöthig ist, verdampft in einem Platintiegel und glüht den Rückstand gelinde, wobei man mit einem Stückchen kohlensauren Ammoniaks das noch saure schwefelsaure Kali und Natron in neutrale Salze verwandelt. Der Rückstand enthält außer diesen beiden Salzen noch schwefelsaure Magnesia. Sein Gewicht wird bestimmt, darauf löst man ihn in Wasser, bestimmt den Gehalt an Schwefelsäure und Magnesia und berechnet darnach den Gehalt an Kali und Natron nach der Bd. III. S. 1078 beschriebenen indirecten Methode.

Bei der Analyse des Thons kann man auf die oben beschriebene Weise verfahren, da der Thon im Wesentlichen ein durch verdünnte Säuren nicht zersetzbares Silicat ist. Will man aber die Gruppirung der einzelnen Substanzen, die nähere Zusammensetzung des Thons kennen lernen, so sucht man durch passende Behandlung mit Säuren und Alkalien die einzelnen Bestandtheile in große Gruppen zu zerlegen, die man dann entweder für sich weiter untersuchen, oder als solche in dem Resultat der Analyse aufführen kann. Man kommt dadurch zu einer rationellen Analyse, deren Resultate in den Untersuchungen der Kaoline S. 50 zusammengestellt sind.

Der Thon wird zuerst bei 100° getrocknet, um das hygroskopische Wasser zu entfernen, und gewogen. Darauf glüht man dieselbe Probe und bestimmt so das mit der Thonsubstanz chemisch verbundene Wasser.

Eine andere nicht geglühte Probe wird 1 bis 2 Minuten lang mit einer fünfprocentigen Kalilauge gekocht, um die freie Kieselsäure zu lösen. Das Unlösliche wird abfiltrirt, gewaschen, geglüht und gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Menge der löslichen Kieselsäure und der Gesammtmenge des Wassers.

Eine dritte Probe kocht man auf dieselbe Weise mit Kalilösung, läßt die Flüssigkeit sich durch Ruhe vollkommen klären, zieht die alkalische Lösung mit einem Heber ab und kocht mit Salzsäure, wodurch man Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Alkalien entfernt, die man in dieser Lösung trennen und bestimmen kann. Der Rückstand besteht aus reiner Thonsubstanz und unzersetztem oder mechanisch beigemengtem Gestein, man sammelt ihn auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. Zur Trennung des Thons bringt man die gewogene Substanz aus dem Filter in eine geräumige Platinschale, verbrennt das Filter und fügt die Asche desselben zu der übrigen Substanz, die man dann mit concentrirter Schwefelsäure übergießt und so lange kocht, bis nur noch wenig Schwefelsäure zurückgeblieben ist. Darauf fügt man viel Wasser hinzu, läßt absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab und wiederholt das Auswaschen mehrere Male. Wenn das Waschwasser nicht mehr stark sauer schmeckt, übergießt man die Substanz mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, kocht damit eine Viertelstunde lang, verdünnt mit Wasser und wäscht wieder durch Decantation. Durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure wird der Thon zersetzt, die Thonerde löst sich, die Kieselsäure wird abgeschieden und diese löst man durch das Kochen mit kohlensaurem Natron. In den seltensten Fällen ist jedoch eine einmalige Behandlung mit Schwefelsäure genügend, um den Thon vollständig zu zersetzen, gewöhnlich muß man dieselbe Behandlung drei-, vier- oder mehrmal wiederholen. Die vollständige Entfernung des Thons erkennt man nur durch eine Prüfung des Rückstandes unter dem Mikroskop, so lange sich dadurch noch amorphe, fein vertheilte Substanzen

wahrnehmen lassen, muß man das Kochen mit Säure wiederholen. Der Rückstand ist endlich beigemengtes Gestein, welches für sich gewogen wird. Die Differenz der beiden letzten Gewichte giebt den Gehalt an reiner Thonsubstanz.

Analyse des käuflichen Aluminiums und seiner Legirungen nach Deville. Das im Handel vorkommende Aluminium und seine Legirungen enthalten folgende Elemente:

Chlor,
Fluor,
Silicium,
Aluminium,
Eisen,
Natrium,
Zink,
Kupfer,
Silber.

Chlor. Ein von seinen Schlacken nicht vollkommen getrenntes Aluminium kann Chlor enthalten. Um dieses zu bestimmen, löst man 1 bis 2 Grm. des Metalls in Natronlösung, übersättigt schwach mit Salpetersäure, filtrirt und fällt das Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd. Das Chlorsilber wird gewaschen und gewogen.

Fluor ist meistens nur in so geringer Menge zugegen, daß man sich mit seiner qualitativen Nachweisung begnügen muß. Das Metall wird in möglichst wenig Natronlauge gelöst, die Flüssigkeit mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß sie nur noch schwach alkalisch reagirt, und darauf, ohne die sich abscheidende Thonerde abzufiltriren, in einem Platintiegel zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird darauf mit etwas concentrirter Schwefelsäure vermischt und der Tiegel mit einer Glasplatte bedeckt, die man mit einem Aetzgrund überzogen und in diesem einige kleine Stellen frei gemacht hat. Beim Erwärmen des Tiegels wird Fluorwasserstoffsäure frei, welche das Glas an den nicht mit Aetzgrund bedeckten Stellen angreift und diese nach der Entfernung des Grundes matt erscheinen läßt.

Silicium. Das Metall wird in Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand in Salzsäure und siedendem Wasser aufgenommen, wobei ein Gemenge von Silicium, Siliciumoxydul und Kieselsäure zurückbleibt, welches man abfiltrirt. Das Filter bringt man in einen Platintiegel, befeuchtet es mit Ammoniak, trocknet und verbrennt es bei möglichst niedriger Temperatur. Das Siliciumoxydul wird dabei vollständig zu Kieselsäure oxydirt und man hat ein Gemenge von Silicium und Kieselsäure. Die letztere entfernt man durch Behandlung mit etwas verdünnter Flußsäure, wäscht das zurückbleibende Silicium und bestimmt dessen Gewicht. Da man dadurch die Menge der gebildeten Kieselsäure findet, so hat man die nöthigen Daten, um den Siliciumgehalt zu berechnen.

Natrium. Die übrigen Bestandtheile werden in der von dem Silicium und der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt. Man fügt einen großen Ueberschuß von Salpetersäure hinzu, verdampft in einer Porzellanschale zur Trockne, um alle Metalle in salpetersaure Salze zu verwandeln. Der Rückstand wird in eine Platinschale gespült, auf dem Sandbade zur Trockne verdampft und so lange erhitzt, bis sich reichlich rothe Dämpfe aus der Masse entwickeln. Nach dem Erkalten befeuchtet man mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak und Aetzammoniak, darauf erwärmt man so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat A. enthält alles Natrium als salpetersaures Natron, das Unlösliche B. alles Aluminium, Eisen ꝛc. als Oxyde.

Das Filtrat A. wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk geprüft und, wenn dadurch ein Niederschlag entsteht, der oxalsaure Kalk abfiltrirt, der auf bekannte Weise in kohlensauren Kalk übergeführt und als solcher bestimmt wird. Die Gegenwart des Kalks ist nur möglich, wenn dem Metall flußspathhaltige Schlacken anhängen. Die vom Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft und bis 200 bis 300° erhitzt, um das salpetersaure Ammoniak zu zersetzen und fortzuschaffen. Es bleibt dann salpetersaures Natron zurück, welches man mit etwas wässeriger Oxalsäure vermischt, eintrocknet und glüht, um es in kohlensaures Natron überzuführen. Dieses wird in Wasser gelöst; sollte sich dabei etwas Kohle abscheiden, so beseitigt man sie durch Filtration und übersättigt die Lösung mit Salzsäure, worauf man wieder eintrocknet und das Natrium als Chlornatrium wägt.

Eisen und Aluminium. Der unlösliche Rückstand B. wird in einem Platinschiffchen geglüht und in diesem, welches man, um eine Absorption von Wasser zu vermeiden, in ein verschlossenes Glasrohr schiebt, gewogen, nachdem man vorher das Gewicht des Schiffchens auf dieselbe Weise bestimmt hat. Das Schiffchen wird darauf in ein Porzellan- oder Platinrohr gebracht, ein Strom reines, trocknes Wasserstoffgas darübergeleitet und zum Glühen erhitzt. Wenn das Rohr stark glüht, läßt man statt des Wasserstoffs Chlorwasserstoffgas durch den Apparat gehen, wodurch das anfangs reducirte Eisen in Eisenchlorür verwandelt wird, welches sich in dem Gasstrom verflüchtigt, ohne daß die Thonerde durch das Salzsäuregas verändert wird. Am Ende der Operation, wenn das Rohr nicht mehr glüht, läßt man wieder Wasserstoffgas durchgehen und darin erkalten. Schließlich nimmt man das Platinschiffchen heraus, wägt von Neuem und findet durch die Differenz der Wägungen die Menge des Eisenoxyds, während der Rest Thonerde ist.

Nach den so gefundenen Gewichten des Eisenoxyds und der Thonerde berechnet man die Menge des Eisens und des Aluminiums.

Zink. Um das Zink vom Aluminium zu trennen, löst man in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak, fügt Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und filtirt vom Ungelösten ab. Das Filtrat sättigt man mit Schwefelwasserstoffgas, wodurch alles Zink als Schwefelzink gefällt wird. Dieses filtrirt man ab, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, trocknet und glüht es bei Luftzutritt, wodurch es in Zinkoxyd verwandelt wird, dessen Gewicht man bestimmt.

Kupfer. Man befolgt dieselbe Methode wie beim Zink. Das Metall wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt,

um das Siliciumoxydul zu zerstören, die Flüssigkeit mit Salzsäure wieder angesäuert, filtrirt und im Filtrat das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Schwefelkupfer wird mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und durch Rösten im Tiegel in Kupferoxyd verwandelt.

Silber. Das Metall wird in schwachem Königswasser gelöst, die Flüssigkeit stark verdünnt, abfiltrirt und der Rückstand, Chlorsilber, Silicium, Siliciumoxydul und Kieselsäure, gewaschen. Das Filter übergießt man darauf mit Ammoniak, wodurch das Chlorsilber gelöst wird, wäscht vollständig aus und fällt das Chlorsilber im Filtrat durch Uebersättigung mit Salpetersäure oder Salzsäure. Das Chlorsilber wird gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen und daraus der Silbergehalt berechnet.

(Anhang zum Aluminium:)

Thonwaarenfabrikation.

Thonwaarenfabrikation. — Geschichtliches. Die Kenntniß mancher Eigenschaften des Thons, seiner Anwendung zur Darstellung der mannigfachsten Gegenstände läßt sich wohl zurückverfolgen bis zu den ersten Anfängen der Civilisation. Sobald man anfing den Boden zu bearbeiten, konnte es nicht fehlen, daß man auf die plastischen Eigenschaften der thonigen Massen, die die obersten Schichten der Erdoberfläche häufig bilden, aufmerksam wurde. Das hohe Alter dieser Kenntniß geht nicht nur aus uns erhaltenen Ueberbleibseln sehr früher Perioden, sondern aus der Sagenwelt vieler Völker hervor, nach welcher der Mensch von Götterhand aus dem Thone geschaffen ist. Von den frühesten Zeiten an finden wir bei allen Völkern, die nach einander an der Spitze der Civilisation standen, von den Assyrern, Aegyptern zu den Griechen und Römern, das Emporblühen der Töpferkunst, steigend mit ihrer politischen Bedeutung, verschwindend mit ihrem Verfall. So lange die Künste bei diesen Völkern blühten, lieferten sie thönerne Geschirre, die noch heute von uns als kostbare Modelle benutzt werden; indem wir unsern Geschmack dem der längst hinweggeschwundenen Nationen anpassen, veredeln und verschönern wir die Formen unserer Geschirre.

Wir finden unter den ägyptischen Alterthümern gebrannte unglasirte und glasirte Steine, Geschirre der mannigfachsten Art, die theils zu den Zwecken ihres Cultus, theils zum häuslichen Gebrauch bestimmt waren, in allen möglichen Formen, mit verschiedenen eingebrannten Farben bedeckt. Die Bereitung der Glasuren war ihnen vollkommen geläufig, angewandt wurden die Glasuren nicht allein für Gegenstände der Töpferei, sondern auch zur Verzierung von Steinschneiderarbeiten. Von den letzteren sind uns mancherlei mit farbigen Glasuren bedeckte Amulets erhalten, die man lange für ein hartes Steinzeug hielt, von denen man jetzt aber weiß, daß sie nicht aus plastischem Material gefertigt sein können. Von den assyrischen Alterthümern sind vorzugsweise die mit schönen Farben ausgelegten Mosaikziegel zu bemerken, welche zur Verzierung von Bauwerken dienten.

Der Cultus der Griechen und Römer, die Verbrennung der Körper nach dem Tode und die sorgsame Aufbewahrung der Asche gab der Töpferkunst großen Impuls und veranlaßte die Schöpfung von Werken, über deren vollendete Formen und Schönheit der Zeichnungen wir noch heute staunen.

Bei den Galliern und Germanen, welche ebenfalls ihren Todten Vasen und Urnen neben ihren Waffen ins Grab mitgaben, finden sich Formen, die nicht mit denen der Römer und Griechen zu vergleichen sind. Selbst lange nach der römischen Invasion bleiben die germanischen und gallischen Geschirre deutlich von jenen verschieden.

Die Stürme, welche nach dem Verfall des weströmischen Reiches Europa verheerten und überall Kunst und Wissenschaft einem jähen Ende zuführten, vernichteten auch überall die aufblühenden Werkstätten der Töpfer. Es ist aus dieser Periode uns gar nichts mehr erhalten und es dauerte lange, ehe von einer Töpferkunst wieder die Rede sein konnte, die mehr wie das Alltägliche, einem kurzen Gebrauch Bestimmte, schuf.

Es waren die Mauren, welche von Osten wieder den Sinn für Schönheit und Kenntnisse nach Europa brachten und in Spanien die verloren gegangene Kunst wieder ins Leben riefen. Da der Einfluß der spanischen Mauren sich aber anfangs nicht über das ihren Waffen unterworfene Gebiet erstreckte, so dauerte es mehrere Jahrhunderte, ehe das übrige Europa an diesen Fortschritten der Töpferkunst theilnahm.

In Spanien wurden von den Mauren früh emaillirte Ziegel und Fliesen zum Bedecken der Fußböden und Wände ihrer Wohnungen gebraucht. Außer diesen besitzen wir vortrefflich gearbeitete Vasen und andere Gegenstände aus jener Zeit. Die Mauren scheinen während ihrer ganzen Occupation Spaniens bis zu ihrer Vertreibung die Töpferei eifrigst gepflegt zu haben. Die Farben, welche sie zur Verzierung anwandten, waren reich und prächtig, häufig mit Vergoldungen vermischt, aber stets mit feinem Geschmack gewählt und zusammengestellt. Ihre Emaille ist gewöhnlich gelblichweiß, aber mit einem eigenthümlich schillernden Glanze angehaucht. Die Zeichnungen und Formen deuten auf den orientalischen Ursprung. Die ersteren stellen Arabesken, Blumen, Blätterwerk, manchmal Vögel und andere Thiere, Wappenschilder und arabische Inschriften vor. Die Formen sind unendlich verschieden, künstlerisch und fein ausgeführt. Manchmal