

Betreff: Die Herstellung von Aluminiumtriformiat aus
 Aluminiumchloridlösungen unter besonderer
 Berücksichtigung der Verwertung von Aluminium-
 chlorid - Abfällen.

Klasse

Abteilung:

Patent:

Nr.

Bericht des Herrn Dr. Ziese
 vom 25. August 1943.

Gesehen vom Abteilungsvorstand:

Gesehen von der Direktion:

Zirkuliert in folgenden
 Abteilungen:

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi			
Herrn Dr. Cloth			
Herrn Dr. Habe			
Herrn Dr. Gure			
Ammon-Labor			

Aufzubewahren im Archiv des:
 Eingegangen beim Archivar:
 Laufende Nr. des Archivs:

Laboratoriums - Bericht.
-----Die Herstellung von Aluminiumtriformiat aus Aluminiumchloridlösungen unter besonderer Berücksichtigung der Verwertung von Aluminiumchlorid - Abfallaugen.A. Technische Bedeutung von Aluminiumformiat.

Die leichte Zugänglichkeit der Ameisensäure und ihrer Alkali- und Erdalkalisalze hat dazu geführt, daß auch der Gewinnung von Aluminiumformiaten verschiedener Zusammensetzung erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Die Bedeutung derartiger Aluminiumverbindungen, die gegenüber den entsprechenden Aluminiumacetaten mehr und mehr an Interesse gewinnen, liegt auf dem Gebiete der Wasserdichtimprägnierung von Geweben. Die steigende Einführung der Zellwolle in die Bekleidungsindustrie hat hier besonders anregend gewirkt. Die hydrophilen Eigenschaften der Zellwolle können durch eine geeignete Imprägnierung derart verdeckt werden, daß Zellwollgewebe hinsichtlich des "Wasserabperleffektes" nicht nur den Charakter von Wollgewebe erhält, sondern darüber hinaus noch wesentlich bessere Wasserdichteffekte zeigt. Als billige und wirksame Imprägniermethode kommt auch heute noch überwiegend die Behandlung der Gewebe mit Paraffinemulsionen, die als wesentlichen Bestandteil einen Zusatz von Aluminiumverbindungen enthalten, in Frage (Einbadverfahren). Daneben spielt die nacheinander erfolgende Einwirkung von Seife und Aluminiumformiat bzw. -acetat eine Rolle, bei der sich auf dem Gewebe wasserabstoßende Aluminiumseife bildet (Zweibadverfahren).

Während die aluminiumsalzhaltigen Paraffinemulsionen hauptsächlich zur Veredelung der für Kleidungsstücke bestimmten Gewebe dienen, bei der die Luftdurchlässigkeit voll erhalten bleibt, wird die Methode der Einwirkung von Aluminiumformiat bzw. -acetat und Seife überwiegend bei der Wasserdichtimprägnierung von schweren Geweben, wie Planen, Decken u.dgl. angewandt, bei der es weniger auf die Erhaltung der Luftdurchlässigkeit als auf die vollständige Schließung der Gewebeporen und die Erzielung absoluter Wasserdichtigkeit ankommt.

Noch vor einigen Jahren waren Aluminiumformiat und Aluminiumacetat fast ausschließlich diejenigen Aluminiumverbindungen, die sowohl für das Einbad-, wie auch für das Zweibadverfahren in Betracht kamen. In neuerer Zeit werden für beide Anwendungsgebiete, besonders aber für die Herstellung der Paraffinemulsionen, zunehmend die von der I.G. als "Tonalon"-Marken eingeführten kolloidalen, hochbasischen Aluminiumverbindungen benutzt. Während die hochbasischen Tonalone bei der Herstellung der Paraffinemulsionen entscheidende Vorteile vor den Al - Salzen der Ameisensäure und Essigsäure haben, ist dies nicht immer der Fall bei der Zweibadimprägnierung, insbesondere beim Wasserdichtmachen von schweren Planen und Decken. Hier haben sich ameisen-saure Aluminiumsalze, besonders das Aluminiumtriformiat eine beherrschende Stellung gesichert.

B. Bekannte Herstellungsverfahren für Aluminiumformiat.

Aluminiumformiatlösungen können durch Umsatz von Aluminiumsulfat mit Calciumformiat in Gegenwart von Wasser unter Abfiltrieren des entstehenden unlöslichen Calciumsulfates hergestellt werden ¹⁾. Anstelle der Verwendung von Calciumformiat wird manchmal die gleichzeitige Einwirkung von Calciumcarbonat und Ameisensäure durchgeführt. Anstelle von Calciumformiat kann beim Arbeiten mit konzentrierten Aluminiumsulfatlösungen in der Kälte auch Natriumformiat in fester Form angewandt werden, da sich das in doppelter Umsetzung bildende Natriumsulfat bis auf geringe Mengen (2-3 %) abscheidet, wenn das Reaktionsgemisch auf etwa 0° abgekühlt wird ²⁾. Der Nachteil der Aluminiumformiatlösungen besteht u.a. darin, daß der Gehalt an wirksamer Substanz nur gering ist (ca. 5% Al₂O₃). Es müssen daher beim Versand große Mengen Wasser befördert werden, wodurch erhebliche Unkosten entstehen. Wasserlösliches Aluminiumformiat in fester Form wird nach den Angaben der Literatur dadurch hergestellt, daß man möglichst reine Aluminiumformiatlösungen entweder zur Trockene eindampft, oder zur Kristallisation bringt. So wurde vorgeschlagen, Aluminiumsulfatlösung mit Bariumformiat umzusetzen, vom Bariumsulfat abzufiltrieren und die erhaltene Lösung von Aluminiumformiat einzudampfen ³⁾. Nach DRP 437 637 wird Aluminiumformiatlösung, die z.B. durch Umsetzung von Aluminiumsulfat mit Calciumformiat hergestellt wird, durch Zerstäubungstrocknung in festes Aluminiumformiat übergeführt. Die Umsetzung von Aluminiumsulfat mit Bariumformiat ist nur als Laboratoriumsmethode zu werten. Das Eintrocknen der Aluminiumformiatlösungen muß unter schonenden Bedingungen geschehen, wodurch erhöhte Kosten anfallen, da eine wertvolle, korrosionsfeste, verhältnismäßig teuer arbeitende Apparatur benutzt werden muß. Nach dem Patent 224 074 wird neutrales Aluminiumformiat (Aluminiumtriformiat) durch Auflösen von feuchtem Aluminiumhydroxyd in Ameisensäure, Eindampfen der Lösung in Gegenwart eines Überschusses von Ameisensäure bis zur Hautbildung und Kristallisation bei 25-30° hergestellt. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Schwerlöslichkeit des käuflichen, technischen Tonerdehydrates in Ameisensäure und in der Schwierigkeit des Eindampfens der Lösungen. Weiterhin ist bekannt ⁴⁾, Aluminiumtriformiat aus verdünnten Aluminiumformiatlösungen, die aber mindestens ein spezifisches Gewicht von d = 1,045 haben müssen, in Gegenwart von überschüssiger Ameisensäure kristallinisch abzuscheiden. Die Abscheidung ist jedoch sehr unvollständig; erhebliche Mengen des Formiates (über 50 %) bleiben in Lösung. Aus stärkeren Aluminiumformiatlösungen,

- 1) vgl. DRP 510 575 v. 15.3.29 d. Fa. Zschimmer & Schwarz, Dörlau.
- 2) DRP 244 302 v. 15.11.1910 u. DRP 252 039 v. 15.11.10 (Zusatz) (Dr. Ing. A. Wolff, Köln).
- 3) Schmidt, Pharmazeut. Chemie. 4. Aufl. Bd. 2, Abt. I S. 353.
- 4) DRP 574 452, Zschimmer u. Schwarz, Dörlau 1932.

die ein spezif. Gewicht von mindestens $d = 1,100$ haben sollen, läßt sich Aluminiumformiat auch ohne die Gegenwart eines Überschusses von Ameisensäure bei längerem Stehen oder Rühren nach Zusatz geringer Mengen festen Aluminiumformiates als wasserlösliches Salz auskristallisieren ¹⁾. Auch hier bleiben selbst bei tagelangem Kristallisieren nahezu 50 % des Aluminiumformiates in Lösung. Die Erklärung für diese mangelhafte Abscheidung des Salzes, dessen Löslichkeit in kaltem Wasser nur etwa 3 % ist, muß in der sehr großen Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen gesucht werden.

Wir stellten uns die Aufgabe, das Aluminiumtriformiat auf eine Weise herzustellen, die von den Mängeln der bisherigen Verfahren frei ist. Auf einen gangbaren Weg wurden wir, wie im folgenden gezeigt wird, durch Versuche zur Beseitigung der Übersättigungserscheinungen geführt.

C. Neue Arbeitsweise für die Herstellung von Aluminiumtriformiat.

1) Kristallisation unter Zusatz von Fremdsalzen.

Es wurde zunächst gefunden ²⁾, daß der bisher beschrittene Weg, Aluminiumtriformiat durch Kristallisation aus möglichst reinen, von anderen Salzen freien Lösungen herzustellen zu Gunsten eines Verfahrens der Kristallisation aus Lösungen, die Fremdsalze enthalten, verlassen werden muß, wenn man die Ausbeute erhöhen will. So wurde festgestellt, daß man aus Aluminiumtriformiatlösungen, die Natriumchlorid enthalten unter sonst gleichen Bedingungen mehr Kristalliat erhält als aus den reinen Lösungen des Formiates. Ähnliche Wirkungen wie mit Natriumchlorid werden mit anderen Alkali-, Erdalkali-, Magnesium- und Ammoniumsalzen erzielt, wie folgende, in Tabelle 1 zusammengestellten Versuche zeigen.

700 ccm übersättigter Aluminiumtriformiatlösung mit einem Gehalt von 350 g $\text{Al}(\text{OOCH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden in einem mit Rührwerk versehenen Kolben von 1 Ltr. Inhalt nach Zusatz von 5 g festem Aluminiumtriformiat (Impfkristalle) 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur gerührt. Das abgeschiedene Salz wurde von der Flüssigkeit durch scharfes Abnutschen getrennt, mit wenig Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 130 g = 37,1 % d.Th. Unter den gleichen Bedingungen wurde die gleiche Menge Aluminiumtriformiatlösung nach Zusatz verschiedener, in der Tabelle 1 angeführter Salze zur Kristallisation gebracht. Die Menge des zugesetzten artfremden Salzes betrug jeweils 100 g

1) DRP 575 597 Zschimmer & Schwarz, Dörlau 1932.

2) O.Z. 13 556 J. 72 748.

Tabelle 1

Kristallisation von Aluminiumtriformiat unter Zusatz von artfremden Salzen.

Art des zugesetzten Salzes	Aluminiumtriformiat- ausbeute	
	g	%
Ohne Zusatz	130	37,1
Natriumchlorid	242	69,2
Kaliumsulfat	285	81,5
Natriumnitrat	192	55,0
Ammoniumchlorid	250	71,5
Calciumchlorid	270	77,0
Bariumnitrat	174	49,7
Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$)	285	81,5
Natriumchlorid-Kaliumsulfat-Gemisch (1:1)	260	74,2

Man erkennt die in jedem Fall eines Salzzusatzes eintretende Ausbeutervermehrung, die besonders bei Zugabe von Sulfaten und Chloriden in Erscheinung tritt, während Nitrate eine geringere Wirkung ausüben. Der Reinheitsgrad des auskristallisierten Aluminiumformiates ist auch in den Fällen eines Salzzusatzes bei hinreichender Abtrennung der Mutterlauge durchaus befriedigend. Beispielsweise enthält das aus Natriumchlorid-haltiger Lösung ausgeschiedene Aluminiumtriformiat nur geringe Spuren von Chlor.

Die angewandte Arbeitsweise kann als eine Art von "Aussalzen" aufgefaßt werden; aber das erhaltene Resultat ist in vorliegendem Falle überraschend. Das in der Technik bekannte Aussalzen der Farbstoffe beruht darauf, daß die Farbstoffe, soweit sie niedermolekulare Stoffe sind, durch gleichartige Ionen nach dem Massenwirkungsgesetz durch Verminderung der Löslichkeit zur Abscheidung kommen. Das Chlorhydrat eines Farbstoffes kann so durch Chlorionen, also z.B. durch Kochsalz, das Natriumsalz eines anderen Farbstoffes durch Natriumionen, also ebenfalls durch Kochsalz aus seinen Lösungen "ausgesalzt" werden ¹⁾. Fremde Salzlösungen können demgegenüber die Löslichkeit steigern, "insofern als ihre Ionen einen Teil der Ionen des zu lösenden Salzes zu anderweitigen Ionenprodukten binden (und damit das Löslichkeitsprodukt vermindern" ¹⁾. Es war daher nicht zu erwarten, daß die Abscheidung des Aluminiumtriformiates durch artfremde Salze beschleunigt werden könnte; man mußte vielmehr mit einer Verzögerung der Abscheidung rechnen, da in der Literatur die Bildung "anderweitiger Ionenprodukte", z.B. die Entstehung leicht löslicher, sogen. Chloroformiate bzw. Sulfoformiate beschrieben ist ²⁾, für deren Gewinnung bei unserer Arbeitsweise geeignete Bedingungen gegeben sind, die sich aber in Wirklichkeit nicht bilden. Ganz abgesehen von solchen

K.A. Hofmann, Lehrbuch d. anorg. Ch. 1928 S. 430.
Th. Henning, Chem. Ztg. 61 (1937) S. 925, Sp. 2, Z. 7-10.

theoretischen Überlegungen zeigt auch die praktische Erfahrung beim Kristallisieren von verunreinigten Lösungen eine Stabilisierung des übersättigten Zustandes. An sich schon nicht leicht kristallisierende Stoffe werden bei Gegenwart von Verunreinigungen zu "Schmier", die dann einer Kristallisation überhaupt nicht mehr zugänglich sind. Erst die Entfernung der Begleitstoffe führt in der Regel zu brauchbaren Ergebnissen. Es hat sich gezeigt, daß diese Verhältnisse bei der geschilderten Arbeitsweise nicht eintreten, sondern daß eine Beschleunigung der Kristallisation stattfindet.

2) Aluminiumtriformiat durch doppelte Umsetzung unter Bildung löslicher Fremdsalze.

a) Doppelte Umsetzung von Aluminiumchloridlösung mit Natriumformiat.

Der im vorigen Abschnitt beschriebene Weg der Kristallisationsverbesserung von Aluminiumtriformiat durch Zugabe von Fremdsalzen hat technisch erhebliche Nachteile. Zunächst geht bei der Herstellung der reinen Aluminiumformiatlösung aus Aluminiumsulfat und Calciumformiat das unlöslich ausfallende Calciumsulfat verloren und dann ist auch noch der Verlust der zusätzlich angewandten Salze, die die Kristallisation beschleunigen, in Kauf zu nehmen. Es ist daher vorteilhaft, so zu arbeiten, daß bei der Herstellung der Aluminiumformiatlösung durch doppelte Umsetzung nicht, wie üblich, unlösliches Calciumsulfat, sondern - entgegen der bisherigen technischen Regel - ein lösliches Fremdsalz, beispielsweise Natriumchlorid entsteht, das je nach der angewandten Konzentration entweder ganz in Lösung bleibt oder aber nur zum Teil ausfällt und so mit seinem löslichen Anteil den erwünschten Effekt bewirkt. Dieser Weg, bei dem Aluminiumchloridlösung mit Natriumformiat umgesetzt wird, kann mit großem Vorteil beschritten werden, wie folgender Versuch zeigt.

1207 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ werden in 875 ccm Wasser bei $70^\circ C$ gelöst. Zu der Lösung gibt man 1020 g Natriumformiat, rührt eine halbe Stunde lang durch und saugt dann vom ausgeschiedenen Natriumchlorid ab. Erhalten 1700 ccm Filtrat.

1 ccm = 0,325 g Ameisensäure

1 ccm = 0,1276 g Al_2O_3 insgesamt: 217 g = 85 % d.Th.

Die Lösung wird nach Zusatz von 80 g Ameisensäure 48 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, nachdem 10 g Aluminiumtriformiat als Impfkristalle zugegeben waren. Dann wird das ausgeschiedene Aluminiumtriformiat scharf abgesaugt, mit 400 ccm Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 885 g = 81,5 % d.Th. in bezug auf das eingesetzte Aluminiumoxyd (Al_2O_3). Wie man sieht, tritt der Hauptverlust bei der unter Laboratoriumsbedingungen schlecht durchführbaren Filtration vom ausgeschiedenen Natriumchlorid ein. Berechnet man die Ausbeute auf das im Filtrat (von NaCl) vorhandene Al_2O_3 , so beträgt sie 95 % d.Th. Das gewonnene Aluminiumsalz enthält als Verunreinigung nur 0,37 % Natriumchlorid und ist in heißem Wasser vorzüglich löslich.

Es ist nicht zweifelhaft, daß beim Arbeiten in technischem Maßstab durch Benutzung von Filterpressen oder Zentrifugen erheblich geringere Filtrationsverluste auftreten werden als beim Arbeiten im Laboratoriumsmaßstab. Der obige Versuch zeigt daher eine bedeutende Verbesserung der Aluminiumtriformatgewinnung ohne eine Verschlechterung des Reinheitsgrades. Im Gegensatz zu dem sehr voluminösen und schlecht filtrierbaren Calciumsulfat läßt sich Natriumchlorid vorzüglich abfiltrieren. Das Volumen des Niederschlages ist wesentlich geringer als das einer äquivalenten Menge von Calciumsulfat. Ein Nachwaschen, wie es sich bei Calciumsulfatniederschlägen meist nicht vermeiden läßt, wird überflüssig. Dadurch ist eine hohe Konzentration des zur Kristallisation kommenden Filtrates gewährleistet. Die Verwendung von Methylalkohol zum Waschen des Aluminiumformiates auf der Nutsche fällt beim Arbeiten im Betrieb fort. Bei einer betriebsmäßigen Arbeitsweise, die ein wesentlich schärferes Abpressen oder Abzentrifugieren des Endproduktes erlaubt, wird zum Nachwaschen ausschließlich Wasser verwendet.

Setzt man starke Aluminiumchloridlösung anstelle mit Natriumformiat mit der äquivalenten Menge des billigeren Calciumformiates um, so erhält man unbefriedigende Ausbeuten. Das Verfahren erscheint zunächst bestechend, da bei einem derartigen Umsatz das entstehende Calciumchlorid vollständig in Lösung bleibt, eine Filtration also fortfällt und eine erheblich höhere Konzentration an Fremdsalz (CaCl_2) im Kristallisationsansatz entsteht als im Falle der Benutzung von Natriumchlorid. Folgender Versuch zeigt jedoch ~~jedoch~~ die Unterlegenheit der Arbeitsweise:

1 Ltr. einer Aluminiumchloridlösung mit einem Gehalt von 150 g Al_2O_3 und 320 g Cl (= 712 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) versetzt man mit 588 g Calciumformiat und 50 g 85%iger Ameisensäure. Es wird 72 Stunden bei Zimmertemperatur nach Zusatz von 10 g Aluminiumtriformiat als Impfkristallen gerührt. Dann wird das ausgefallene Salz abgenutscht und mit 300 ccm Methylalkohol gewaschen. Sowohl das Abnutschen wie das Waschen gehen langsam vor sich, da das Formiat in einer äußerst feinkristallinen Form ausfällt, welche die Filterporen verstopft. Die Ausbeute nach dem Trocknen an der Luft beträgt nur 389 g = 60,5 % d.Th.

Die Verhältnisse ändern sich auch nicht bei einer Verminderung der Al_2O_3 -Konzentration, d.h. bei einer Verdünnung der Ansätze. Vergleicht man dieses ungünstige Ergebnis mit den Versuchen der Tabelle 1, bei denen Calciumchlorid mit Erfolg als Fremdsalz verwendet wurde und dort sogar eine gegenüber dem Zusatz von Natriumchlorid erhöhte Ausbeute (77,5 % gegenüber 69,2 %) ergab, so kann eine Erklärung für das abweichende Verhalten nur in der viel höheren Calciumchloridkonzentration gesucht werden, die sich bei dem soeben geschilderten Versuch einstellt. Während hier auf 150 g Al_2O_3 nahezu 500 g CaCl_2 kommen, liegt den Versuchen der Tabelle 1 ein entsprechend umgerechnetes Verhältnis von 150 g Al_2O_3 zu 153 g CaCl_2 zugrunde. Zu hohe Calciumchloridkonzentrationen im Vergleich zum eingesetzten Aluminiumoxyd sind also schädlich. Günstige Ergebnisse hinerwarten, wenn stark basisches Aluminiumchlorid anstelle des "neutralen Salzes" zur Verwendung kommt, da in diesem Falle die stöchiometrisch erforderliche Menge an Calciumformiat zu Gunsten des Einsatzes von freier Ameisensäure zurückgeht und infolgedessen auch weniger Calciumchlorid entsteht. (vergl. S. 9)

b) Umsetzung von Aluminiumchlorid-Abfallaugen mit Natriumformiat und Ameisensäure.

Anstelle von Aluminiumchloridlösungen können beim Umsatz mit Alkaliformiat auch Lösungen von Aluminiumnitrat oder Aluminiumsulfat benutzt werden. Der Vorzug von Aluminiumchlorid liegt jedoch darin, daß Aluminiumchloridlösungen in großen Mengen als sonst wertlose Abfallaugen der Friedel-Crafts-Reaktion und anderer Umsetzungen der chemischen Großindustrie anfallen und ein lange bearbeitetes Problem darin besteht, diese Abaugen einer nutzbringenden Verwertung zuzuführen. Es soll daher im Folgenden von der Beschreibung der verschiedenartigen doppelten Umsetzungen, die unter Bildung von löslichen Fremdsalzen zu einer Gewinnung von Aluminiumtriformiat führen, abgesehen und nur die technisch vorwiegend wichtige Reaktion zwischen Aluminiumchloridlösung und Natriumformiat bzw. Calciumformiat weiter verfolgt werden.

Aluminiumchlorid-Abfallaugen enthalten außer Aluminiumchlorid mehr oder weniger große Mengen an Eisenchlorid, das meist als Ferrochlorid vorliegt.

Da im Verlaufe der organischen Reaktionen, zu denen das wasserfreie Chlorid benutzt wird oder im Augenblick der Zersetzung der Reaktionsgemische oft freie Salzsäure abgespalten wird, so handelt es sich bei den Abaugen in der Regel um Lösungen von mehr oder weniger basischem Aluminiumchlorid. In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung zweier Abaugen angegeben, von denen die eine (1) aus der Schmierölfabrikation in Leuna, die andere (2) aus der Paraffinoxydation Oppau bezogen wurde.

Zusammensetzung von Aluminiumchlorid-Abfallaugen.

Herkunft	d ₂₀	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% Chlor vorhanden	% Chlor; berechnet (auf AlCl ₃ +FeCl ₂)
(1) Schmierölfabrik Leuna	1,26	13,3	1,0	16,2	28,7
(2) Paraffinoxydation Oppau	1,14	6,6	0,6	12,1	14,3

Die Ablauge aus der Schmierölfabrikation, Leuna zeigt eine besonders hohe Basizität.

Der Eisengehalt (berechnet als Fe₂O₃) der Laugen liegt zwischen 8-10 % des Gehaltes an Al₂O₃ und ist als sehr hoch zu bezeichnen. Dies ist allgemein der Fall bei Abaugen, die aus Aluminiumchlorid entstehen, welches aus Bauxit hergestellt wird. Dieses Chlorid ist wegen seines niedrigen Gestehtpreises und seiner häufigen technischen Verwendung der Hauptbestandteil der großtechnisch anfallenden Abaugen. Es gibt Laugen, die erheblich weniger Eisen enthalten. Sie stammen aus Reaktionen, bei denen ein eisenarmes Aluminiumchlorid benutzt wird, das aus reinem Tonerdehydrat oder metallischem Aluminium bereitet wird. Derartige Abaugen können weniger als 1 % des Al₂O₃-Gehaltes an Fe₂O₃ aufweisen. Eisenarmes Aluminiumchlorid wird jedoch nur in vergleichsweise untergeordneter Menge verarbeitet. Entsprechende Abaugen stehen daher nur in geringerer

Menge zur Verfügung. Aus diesem Grunde mußte das Schwurgericht der Untersuchung auf die Frage verlegt werden, ob es ~~nicht~~ möglich ist, ein technisch brauchbares Aluminiumtriformiat auch aus den stark mit Eisenchlorid verunreinigten Ablaugen herzustellen.

Diese Frage kann auf Grund der im Folgenden angegebenen Versuche bejaht werden. Bei den zur Verwendung kommenden Ablaugen lag das Eisen in der Ferrostufe 1) vor.

Versuch I :

1 Ltr. einer aus der Schmierölfabrikation Leuna stammenden Aluminiumchlorid-Abfallauge mit einem Gehalt von 227 g Al_2O_3 2), 17,3 g FeO und 293 g Chlor wird unter Rühren mit 278 ccm 85%iger Ameisensäure und 542 g 97%igem Natriumtriformiat (Herkunft I.G. - Bitterfeld) versetzt. Man läßt eine halbe Stunde lang weiter rühren und filtriert dann auf der Nutsche vom ausgeschiedenen Natriumchlorid ab. Das klare Filtrat (1350 ccm) wird unter Zusatz von 10 g Aluminiumtriformiat (Impfkristalle) 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur gerührt. Das dann ausgeschiedene Aluminiumsalz wird abgenutscht. Die Mutterlauge (650 ccm) wird scharf abgesaugt und der rein weiße Aluminiumtriformiatkuchen mit 300 ccm Methylalkohol gewaschen. Das Triformiat wird bei gelinder Wärme (auf dem Wasserbad) an der Luft getrocknet. Ausbeute 850 g = 88 % d.Th. Die Untersuchung der Mutterlauge zeigt einen Gehalt von 5,7 g Al_2O_3 = 2,5 % des Einsatzes. Aus dem vom Natriumchlorid abgesaugten klaren Filtrat sind also mehr als 95 % des darin vorhandenen Al_2O_3 in Form von Aluminiumtriformiat gewonnen worden. Das erhaltene Aluminiumsalz ist rein weiß und löst sich in heißem Wasser klar auf. Es zeigt einen Eisengehalt von 0,15 % FeO. Die Gesamtmenge enthält also 1,28 g FeO. Von den ursprünglich vorhandenen 17,3 g FeO sind demnach mehr als 92,6 % in der Mutterlauge verblieben. Das nach obigem Verfahren erhaltene Aluminiumtriformiat entspricht nach einer von der Colorist. Abtlg. Lu durchgeführten Prüfung den zu stellenden Anforderungen und ist als handelsfähige Ware zu bezeichnen. Der Al_2O_3 -Gehalt beträgt 23,5 %, der Gehalt an Ameisensäure 63,5 % (ber. für $\text{Al}(\text{OOCH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 23,6 % Al_2O_3 , 63,8 % Ameisensäure). Als Verunreinigung sind außer wenig Eisen Spuren von Natriumchlorid vorhanden.

Versuch II :

Aluminiumchlorid-Ablauge der Paraffinoxydation mit einem Gehalt von 6,8 Vol.% Al_2O_3 wird soweit eingedampft, daß der Al_2O_3 -Gehalt 16,15 Vol.% beträgt. Chlorgehalt dann 280 g Cl in 1000 ccm.

1 Ltr. der konzentrierten Lauge, die außer 161,5 g Al_2O_3 und 280 g Chlor noch 12 g FeO enthält, versetzt man unter Rühren mit 114 g 85%iger Ameisensäure und 530 g 97%igem Natriumtriformiat (Bitterfeld). Nach halbstündigem Rühren wird auf der Nutsche vom ausgeschiedenen Natriumchlorid scharf abgesaugt. Das klare Filtrat wird unter Zusatz von 10 g Aluminiumtriformiat 48 Stdn. lang bei Zimmertemperatur gerührt. Hierauf wird scharf abgenutscht und der Aluminiumtriformiatkuchen mit 300 ccm Methylalkohol gewaschen.

- 1) Die Anwesenheit von Ferrieisen ist zu vermeiden, da der Eisengehalt des Endproduktes dann wesentlich höher ausfällt.
- 2) Die Lauge wurde durch Abdestillieren von Wasser unter vermindertem Druck auf diesen Al_2O_3 -Gehalt etwas eingedickt.

Nach dem Trocknen an der Luft werden die Triformiat-Brocken durch halbstündiges Mahlen in der Kugelmühle zu weißem Pulver zerkleinert. Ausbeute 570 g = 83 % d.Th. Das Formiat ist rein weiß und in heißem Wasser klar löslich. Der Eisengehalt beträgt 0,12 %, berechnet auf FeO.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Versuche haben gezeigt, daß es möglich ist, aus eisenhaltigen Aluminiumchloridlösungen annähernd reines Aluminiumtriformiat in hoher Ausbeute zu gewinnen. Verluste beim Filtrieren, die sich im Laboratoriumsmaßstab nicht vermeiden lassen, werden sich bei einer betriebsmäßigen Durchführung der Formiatherstellung weiter vermindern. Die Erzielung hoher Ausbeuten stellt den entscheidenden Fortschritt der neuen Arbeitsweise dar, da es nur in diesem Falle möglich ist, auch aus stark verunreinigten Tonerdeverbindungen, besonders aus eisenhaltigen Tonerderohstoffen, wie Aluminiumchlorid-ablaugen, Ton oder Bauxit, in wirtschaftlicher Weise Aluminiumtriformiat herzustellen. Die Verunreinigungen scheiden mit den stark ausgenutzten Mutterlaugen aus dem Prozeß aus. Bei der alten Arbeitsweise, die nur mit Ausbeuten von etwa 50 % rechnen kann (vgl. S. 3), ist man aus Gründen der Wirtschaftlichkeit nicht in der Lage, die Mutterlaugen zu verwerfen, sondern muß diese zur Auflösung neuen Aluminiumsalzes in den Herstellungsprozeß zurückführen. Da vorhandene Verunreinigungen also nicht ausgeschieden werden können, so muß hier mit reinen Aluminiumsalzen, vorzugsweise mit reinem Aluminiumsulfat, gearbeitet werden. Diese Notwendigkeit beseitigt und damit sonst wertlose Abfallstoffe der Möglichkeit einer nutzbringenden Verwertung zugeführt zu haben, kann wohl als wichtigstes Ergebnis der durchgeführten Versuche gelten.

c) Umsetzung von hochbasischen Aluminiumchloridlösungen mit Ameisensäure unter Zusatz von Natrium- oder Calciumformiat.

Mehr oder weniger basische Aluminiumverbindungen liegen, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, in den Aluminiumchlorid-Ablaugen vor. Durch geeignete Maßnahmen kann man weiter zu hochbasischen Aluminiumchloridlösungen gelangen, die je nach der Basizität teilweise Kolloidcharakter besitzen. Einige Tonalonmarken der I.G. sind solche, seit längerer Zeit für Imprägnierzwecke in den Handel gebrachte hochbasische Tonerdesalze (vgl. S. 1), die bei weiterer Erhöhung der Basizität lückenlos in die Gruppe der reversiblen oder irreversiblen Tonerdesole übergehen. Als Herstellungsverfahren für Tonalonlösungen, die sich auch zu löslichen Trockenprodukten verarbeiten lassen, können folgende Methoden angeführt werden.

- 1) Umsetzung von Aluminiumchloridlösungen mit Äthylenoxyd unter gleichzeitiger Gewinnung von Äthylenchlorhydrin, z.B.

$$2 \text{AlCl}_3 + 5 \text{CH}_2 = \overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + 5 \text{OHCH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$$
- 2) Elektrolyse von Aluminiumchloridlösungen unter gleichzeitiger Gewinnung von Chlor und Wasserstoff, z.B.

$$2 \text{AlCl}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + 5 \text{H}_2 + 5 \text{Cl}_2$$

Tabelle 3

8192

Aluminiumtriformiatherstellung aus hochbasischen Aluminiumchloridlösungen (Tonalonlösungen)

Nr.	Art des hochbasischen Salzes	Angewandt Ltr.	Gehalt an				Zusatz von			g Impf- kri- stalle	Rühr- dauer Std.	Rühr- tempe- ratur °C	Ausbeute	
			g Al ₂ O ₃	g Cl	g NO ₃	g FeO	g Amöisen- säure	g Na- Formiat	g Ca- Formiat				g	% d.Th.
1	Chlorid, rein	1	238	84	-	-	638	161	-	7,5	48	20	855	85
2	Chlorid, rein	1	220	85	-	-	575	163	-	5	48	22	860	92,1
3	Chlorid, rein	1	236	94	-	-	650	-	180	7,5	44	25	900	90,0
4	Chlorid, rein	144	kg 32,4	kg 12,6	-	-	kg 84,5	kg 24,1	-	kg 1	72	23	kg 130	95,0
5	Chlorid aus Ablauge	1	255	117	-	20	700	182	-	5	48	20	975	90,5
6	Chlorid aus Ablauge	1,1	254	117	-	18,7	675	-	186	5	48	22	975	91
7	Chlorid aus Ablauge	1	243	104	-	22	650	-	157	7,5	48	20	929	90,3
8	Nitrat, rein	0,7	168	-	98	-	470	106	-	5	46	20	620	87

3) Peptisation von reaktionsfähigem Aluminiumhydroxyd mit den entsprechenden Mengen von Säure, z.B.



Die so erhältlichen hochbasischen Aluminiumchloridlösungen bzw. die nach dem letztgenannten Verfahren zugänglichen Lösungen hochbasischer Aluminiumnitrate lassen sich vorteilhaft nach der Methode der doppelten Umsetzung unter Bildung löslicher Fremdsalze auf Aluminiumtriformiat verarbeiten, wie die in der Tabelle III (S.11) zusammengestellten Versuche zeigen.

Bemerkungen zu den Versuchen (Tabelle III).

Auch bei Verwendung derartiger hochbasischer Aluminiumsalzlösungen wird Aluminiumtriformiat in guter Ausbeute und in hinreichender Reinheit gewonnen. Der Natriumchloridgehalt des Salzes schwankt zwischen 0,2 und 0,5 %, der Gehalt an FeO liegt nicht höher als 0,2 %, auch wenn das Formiat aus stark eisenhaltigen Ablaugen abgeschieden wird. Die Produkte sind rein weiß und in heißem Wasser klar löslich. Im Gegensatz zur Formiatherstellung aus neutralem oder schwächer basischem Aluminiumchlorid ergibt sich hier der Vorteil, daß bei Zugabe von Natriumformiat kein Natriumchlorid zur Abscheidung kommt, so daß eine Filtration fortfällt. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die Herstellung der hochbasischen Lösungen nach einem der drei oben erwähnten Verfahren besondere, mit Kosten und Energieaufwand verbundene Maßnahmen erfordert. Man wird daher nur dann zur Verwendung hochbasischer Ausgangsmaterialien schreiten, wenn diese infolge günstiger Verwertung der Nebenprodukte nach den Verfahren 1 und 2 (vgl. S.10) besonders vorteilhaft hergestellt werden können. Anstelle von Natriumformiat kann hier zweckmäßig das billigere Calciumformiat benutzt werden.

gez. Liese
gez. Gloth