

Aluminiumalkoholatverfahren und die hierdurch  
herstellbaren Aluminiumverbindungen

aus Abfallaluminium und verschiedenen Alkoholen, insbesondere sek. Butylalkohol, den wir im hiesigen Stammwerk in großtechnischem Maßstab herstellen, entstehen Aluminiumalkoholate. Diese Aluminiumalkoholate sind unter milden Bedingungen destillierbar. Beim Abdestillieren derselben verbleiben die Legierungsbestandteile des eingesetzten Aluminiums im Rückstand, der auf Kupfer, Mangan, Zink, Blei usw. aufgearbeitet werden kann. Die Aluminium-sek.-Butylate haben gegenüber den anderen Aluminiumalkoholaten den besonderen Vorteil, bei normaler Temperatur flüssig zu sein. Die Alkoholate selbst fallen bei der Destillation außerordentlich rein an. Bei einem Vakuum von 10 - 15 mm siedet das Aluminium-sek.-Butylat bei 182°. Der technische Durchsatz erhellt aus folgenden Angaben:

In ein zylindrisches Reaktionsgefäß, das durch 2 1/2 atü-Dampf von außen beheizt wird, werden 50 kg 85 - 90 %-iger Aluminiumschrott aufgegeben und mit 500 Ltr. absolut wasserfreiem sek.-Butylalkohol überschichtet. Die Aktivierung der Späne kann durch Sublimat (0,1 Gew.% des eingesetzten Aluminiums) oder durch Zusatz von Alkoholaten in autokatalytischer Wirkung erfolgen, ferner durch eine Arbeitsweise mit höherer Temperatur und stärkerem Druck. In Ermangelung des teuren Quecksilber-2-chlorid leistet eine Voraktivierung der Späne mit gasförmiger Salzsäure oder Auflösung von trockenem Chlorwasserstoffgas in dem wasserfreien Alkohol die gleichen Dienste. Nach Einsetzen der Reaktion ist die Wasserstoffentwicklung derartig stürmisch, daß entweder in dem Reaktionsgefäß durch Kühlwasserumlauf die Reaktion gemäßigt oder aber nach Art des Kipp'schen Gasentwicklers der Alkohol durch den entstandenen Wasserstoff in einen Ausgleichsbehälter weggedrückt wird. Bei diesem letzteren Verfahren, das praktisch in unserem Betrieb verwirklicht ist, läßt sich der Umsatz des Aluminiums in gemäßigter Form handhaben. Reaktionsgefäß und Ausgleichsbehälter sind mit Kühlern versehen, die den im Wasserstoff mitgerissenen Alkohol wieder in den Reaktionsraum zurückführen. Die bisher beschriebene Apparatur läßt eine Arbeitsweise bis zu 2,5 atü Druck zu, was sich für einen weitgehenden Umsatz der Aluminiumspäne als vorteilhaft erwiesen hat. Der entwickelte Wasserstoff, der durch eine mit Raschigringen gefüllte Waschkolon-

ne ausgewaschen und in einem Gasometer aufgefangen wird, enthält nur geringe Mengen Butylen und eignet sich mit dem in der Ketonanlage anfallenden Wasserstoff in Flaschen abgefüllt für Schweißzwecke. Das Rohalkoholat ist durch Feinstverteilung von Metallspuren dunkel gefärbt. Es wird in der Rohalkoholatvorlage durch längeres Absitzen geklärt und ist als solches ohne weitere Destillation für die Herstellung von Gummifüllstoff durch Zersetzung mit Wasser im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,22 geeignet. Für die Herstellung von in der Medizin, Kosmetik usw. verwandtem Aluminiumhydroxyd ist eine Vakuumdestillation erforderlich. Das Rohalkoholat wird nach Abzug des Schlammes mittels Preßluft in die V 2 A-Destillierblase eingedrückt. Auf dieser ist ein beheizter Aufsatz gleichen Materials von 1,5 m Höhe montiert. Die Blase wird mit Koks gas beheizt. Die Armaturen bestehen aus Sumpf- und Kopfthermometer sowie einem Vakuummeter. Das Vakuum wird durch eine Pfeiffer-Ölvakuumpumpe bzw. einem Dampfstrahlsäuger, System Wiegand, erzeugt. Der vorweg destillierte Alkohol wird mit Frischalkohol der neuen Umsetzung zugesetzt. Das destillierte sek.-Butylat stellt eine wasserklare, hoch viskose Flüssigkeit mit einer Dichte von 0,95 dar und ist mannigfacher chemischer Umsetzungen in wässrigen und nicht wässrigen Medien fähig.

Die Kapazität der Anlage gestattet einen Umsatz von 5 moto Aluminiumschrott mit 20 moto Butylalkohol entsprechend 20 moto Butal. Aus dieser Butalmenge lassen sich 5 moto Gummifüllstoff (Teg) herstellen. Bei Verwendung von Legierungsspänen der Bohr- und Drehqualität mit

- 5 % Kupfer
- 0,7 % Zink
- 1,8 % Silicium
- 1 % Eisen
- 1,5 % Mangan
- 2 % Magnesium
- 1,5 % Blei

wurde nach einmaliger Destillation im Alkoholat ein Gehalt von 0,016 % Magnesiumoxyd und 0,002 % Manganoxyd gefunden. Bei Einsatz von Waschzinkgranalien mit einem Gehalt von 31 - 33 % Aluminium und ca. 7 % Kupfer zeigt das Aluminiumalkoholat nach einmaliger Destillation einen Gehalt von 0,15 bis 0,3 % Zinkoxyd. Es entwickelt sich je 1 kg Aluminium  $1,2 \text{ m}^3$  Wasserstoff.

Das Alkoholat kann durch Umsatz mit Wasser oder Säure in spezielle, technisch wertvolle Aluminiumverbindungen überführt werden.

Von den speziellen Umsetzungen mit Wasser, die durch Abänderung der Arbeitsbedingungen zu verschiedenen Modifikationen des Aluminiumhydroxyds führen, ist unter anderen das Aluminiumhydroxyd  $C\alpha$  (gemäß der Nomenklatur von Willstätter und Kraut) zu nennen. Es ist ein hochreaktionsfähiges, bisher nur umständlich herstellbares und nur kurzfristig haltbares Präparat, das zur direkten Umsetzung mit verdünnten anorganischen und organischen Säuren geeignet ist. Aus dem Aluminiumalkoholat läßt sich diese Aluminiumhydroxydmodifikation nach unseren Untersuchungen auf einfachste Weise und in haltbarer Form darstellen. Von den aus Aluminiumhydroxyd  $C\alpha$  herstellbaren Aluminiumverbindungen sind die wichtigsten das Aluminiumformiat und das Aluminiumacetat.

Das Aluminiumformiat, von dem bisher nur das Triformiat (Altriform) bekannt war, können wir in einer besonders leichtlöslichen und beständigen Form als Monoformiat gewinnen, ein hochbasisches und trotzdem wasserlösliches Produkt, das auf 1 Aluminium nur noch 1 Mol Ameisensäure enthält. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, ca. 60 % der Ameisensäure einzusparen.

Es gelingt ferner, über das Aluminiumalkoholat bzw. Aluminiumhydroxyd  $C\alpha$  eine neuartige essigsäure Tonerde zu gewinnen, die nur ca. 5 - 10 % des Essigsäuregehaltes der nach DAB VI dargestellten essigsäuren Tonerde enthält. Dies gestattet also, über 90 % Essigsäure einzusparen, wobei außerdem von fachmännischer Seite therapeutische Vorteile vermutet werden.

Über das Aluminiumhydroxyd  $C\alpha$  können besonders hochkonzentrierte 20 - 30 %-ige Aluminiumhydroxydsole erhalten werden, wie sie bisher nicht darstellbar waren. Diese Sole besitzen textilchemische Bedeutung.

Infolge der hohen Adsorptionsfähigkeit des nach dem Alkoholatverfahren erhaltenen Aluminiumhydroxyds kann es zur Herstellung von Adsorbat-Impfstoffen dienen. Wir gewinnen aus den Aluminiumhydroxydsolen ein festes, in Wasser wieder leicht lösliches Aluminiumhydroxydgel mit ca. 60 %  $Al_2O_3$ , das zur Herstellung von verschiedenen Vakzinen Bedeutung gewinnen kann. Außerdem scheint die Verwendung ähnlicher Hydroxyde als Antihyperaciditätsmittel aussichtsreich zu sein.

Die Formung und anschließende Temperaturbehandlung des Aluminiumhydroxyds  $Al(OH)_3$  oder des im Folgenden beschriebenen Dialuminiumhydroxyd führt zu neuartigen Trockenmitteln für technische und wissenschaftliche Zwecke, die in ihrer Adsorptionsfähigkeit dem meist angewandten Silicagel um 50 - 100 % überlegen sind.

Eine andere aus unseren Alkoholaten leicht herstellbare Modifikation ist das Dialuminiumhydroxyd, das sowohl in Form einer Paste als auch in fester Form technische Bedeutung zu erlangen verspricht. Die Metallgesellschaft A.G., Frankfurt a.M., untersucht die Eignung dieses, durch eine bei uns entwickelte Verfahrenstechnik in besonders feinteiliger und leichter Form erhaltenen Produkts als Füllstoff für Gummi anstelle von Ruß. Unser Produkt (Aluminiumhydroxyd I) besitzt ein Schüttgewicht von nur 90 - 130 g pro Liter und übertrifft damit wesentlich die bisher bekannten Produkte. Diese Eigenschaft sowie die hohe Adsorptionsfähigkeit und Reinheit unseres Produktes läßt noch andere technische, medizinische und kosmetische Verwendungszwecke aussichtsreich erscheinen, z.B. als Streckungsmittel für Ruß in der Lack- und Farbentechnik, als Farbträger zur Herstellung von verschiedenfarbigen Farblacken, als Wundpuder, wobei es vielen üblichen Präparaten (Bulus-alba u.a.), wieder infolge seiner hohen Adsorptionsfähigkeit und Reinheit, überlegen ist.

Besonders feinteilig ist das Dialuminiumhydroxyd in Pastenform, in der es für medizinische Zwecke, z.B. für Blasenpflüngen, als fettlose, sorptiv wirksame Wundsalbe, als Zahnpflegemittel etc. klinisch überprüft worden ist. Die Dialuminiumhydroxydpaste ist auch als Emulgator zur Herstellung von Emulsionen des "Öl in Wasser"-Typus geeignet.

Die Dialuminiumhydroxydpaste läßt sich durch Temperatur- bzw. Druckbehandlung in Produkte verschiedener Teilchengröße überführen, wodurch Schleifmittel für Metalle entstehen, die in Zusammenarbeit mit der maßgeblichen Stelle auf diesem Gebiet entwickelt wurden.

Als Elektrolytverdicker in Trockenbatterien ist bereits Aluminiumhydroxyd als Ersatz für den bisher angewandten Weizenkleister vorgeschlagen worden. Unser Aluminiumhydroxyd erwies sich der bisher angewandten Aluminiumhydroxydpaste durch seine besondere Reinheit als deutlich überlegen. Durch Formung und Behandlung bei höheren Temperaturen erhält man aus den vorbeschriebenen Aluminiumhydroxyden ein Aluminiumoxyd, das infolge seiner besonderen Aktivität mit

oder ohne Beimischung von Fremdmetallen ein hochwertiges Kontaktmaterial für verschiedene katalytische Prozesse darstellt. Durch Erhitzen auf 1200° C werden alle vorgenannten Modifikationen des Aluminiumoxyds und -hydroxyds in das für die Verhüttung geeignete -Oxyd umgewandelt.

Von besonderer Bedeutung erwies sich das reine Aluminiumalkoholat als Ausgangsstoff für neuartige Gelatinierungsmittel (Verdicker), die durch Umsetzung mit niedrigen Fettsäuren erhalten werden. Diese Gelatinierungsmittel versprechen technische Bedeutung als gleichwertiger Austauschstoff für Aluminiumstearat.

*John*