

Joachim Fuchs und Rosemarie Palm

Zur Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, XII¹⁾

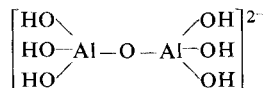
Notiz über die Verseifung von Aluminiumäthylat in Gegenwart von Basen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 22. April 1968)

Die Frage, ob in wäßrigen Aluminatlösungen Polyanionen vorliegen, ist vielfach diskutiert worden. Während *Herz*²⁾, *Prasad*, *Metha* und *Joshi*³⁾ sowie *Brintzinger*⁴⁾ u. a. aufgrund physikalischer Untersuchungen Polyanionen annehmen, gaben sehr sorgfältige neue Untersuchungen von *Brosset*, *Biedermann* und *Sillen*⁵⁾ sowie von *Jahr* und *Pernoll*⁶⁾ keine Anhaltspunkte für das Auftreten von Polyaluminat-Ionen in Lösung.

Die kürzlich von *Johannsson*⁷⁾ durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung des Kaliumaluminats $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ hat gezeigt, daß die Verbindung Dialuminat-Ionen enthält:



Dies gibt erneut Anlaß zu der Vermutung, daß in wäßrigen Lösungen doch, wenn auch vielleicht nur in geringer Konzentration oder in einem sehr begrenzten pH-Bereich, Polyaluminat-Ionen vorliegen können.

Als sehr geeignete Methode zur Darstellung von polysauren Salzen hat sich in den letzten Jahren die Hydrolyse von Metallalkoxiden in Gegenwart von Basen bzw. Anhydrobasen erwiesen⁸⁾. Es wurde deshalb jetzt versucht, ob auf diesem Wege weitere Verbindungen mit kondensierten Aluminat-Ionen erhältlich sind.

Lösungen von Aluminiumäthylat in siedendem Xylol wurden mit äthanolischen Lösungen von Anhydrobasen gemischt und mit Wasser bzw. wasserhaltigem Äthanol hydrolysiert. Als Anhydrobasen wurden Lithium-, Natrium-, Kalium- und Bariumalkoholate sowie die Verbindung $Ca(OC_2H_5)_2 \cdot C_2H_5OH$ eingesetzt.

Bei der Verseifung des Aluminiumäthylats in Gegenwart von Lithiumäthylat mit kleinen Mengen wasserhaltigen Äthanol wird LiOH als farbloser, kristalliner Niederschlag erhalten. Das Hydrolyseprodukt ist durch nur geringe Mengen Aluminiumhydroxid verunreinigt. Bei Verwendung größerer Wassermengen bildet sich die kristalline Phase $LiOH \cdot H_2O$. Die Fällungsprodukte lassen sich leicht an Hand ihrer Röntgendiffraktogramme identifizieren. Bei Verwendung eines Wasserüberschusses fällt neben den Lithiumhydroxiden Böhmit, $AlOOH$, aus. Ein Aluminat entsteht nicht.

Ganz analog verläuft die Hydrolyse in Gegenwart von Calciumäthylat. Hier wird bei Verwendung eines Wasserunterschusses Portlandit, $Ca(OH)_2$, erhalten. Die Bildung eines Calciumaluminates ließ sich nicht nachweisen.

¹⁾ XI. Mittel.: *K. F. Jahr*, *J. Fuchs* und *W. Plötz*, Chem. Ber. 101, 487 (1968).

²⁾ *W. Herz*, Z. anorg. allg. Chem. 25, 155 (1900).

³⁾ *M. Prasad*, *S. M. Metha* und *N. G. Joshi*, J. Indian. chem. Soc. 7, 973 (1930).

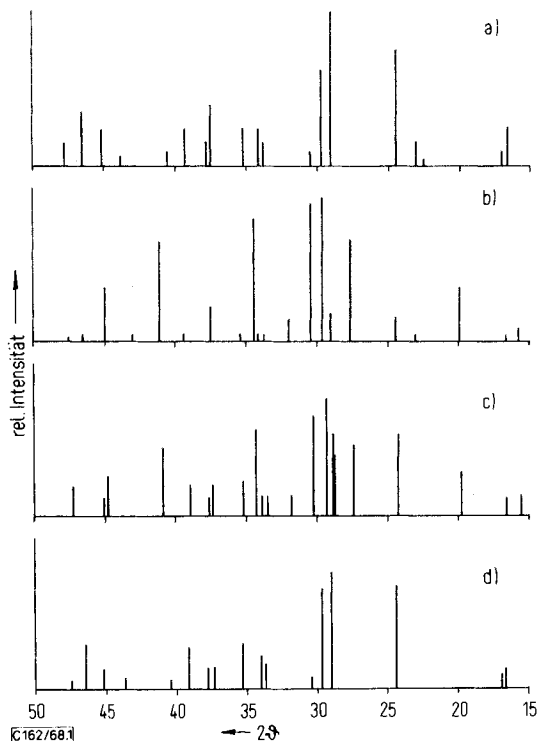
⁴⁾ *H. Brintzinger*, Z. anorg. allg. Chem. 256, 101 (1948).

⁵⁾ *C. Brosset*, Acta chem. scand. 6, 910 (1952); *C. Brosset*, *G. Biedermann* und *L. G. Sillen*, ebenda 8, 1917 (1954).

⁶⁾ *K. F. Jahr* und *I. Pernoll*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 221/231 (1965).

⁷⁾ *G. Johannsson*, Acta chem. scand. 20, 505 (1966).

⁸⁾ *K. F. Jahr* und *J. Fuchs*, Chem. Ber. 96, 2437 (1963).



Abbild. 1. Röntgendiffraktogramme ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) der Verbindung $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a) aus wäßriger Lösung gewonnen, b) und c) durch Alkoxidhydrolyse dargestellt, d) nach längerem Aufbewahren von Substanz c) erhalten

Bei der Verseifung eines siedenden Gemisches von Aluminiumäthylat in Xylol und Natriumtert.-butylat in tert.-Butylalkohol wird ein kristallines Produkt erhalten, das Natrium und Aluminium im Verhältnis 1 : 1 enthält. Die Auswertung des Röntgendiffraktogrammes zeigt, daß die Verbindung das Kristallgitter des wasserfreien NaAlO_2 besitzt. Die Substanz enthält noch organisches Lösungsmittel gebunden.

NaAlO_2 entsteht normalerweise durch Reaktion von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit NaOH oder NaHCO_3 oberhalb von 600° oder durch Entwässerung der aus wäßriger Lösung erhältlichen Hydrate $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls bei ca. 600° . Das zeigt erneut, daß die Methode der Alkoxidhydrolyse die Möglichkeit bietet, wasserfreie Verbindungen bei erheblich niedrigeren Temperaturen (Siedepunkt des Xylols $\approx 145^\circ$) darzustellen als nach anderen Verfahren. Im Falle des NaAlO_2 ist diese Möglichkeit nicht sehr interessant, weil die Darstellung des Salzes bei höheren Temperaturen keine Schwierigkeiten bereitet. Sie wird aber wichtig bei der Gewinnung von Salzen mit flüchtigen Kationen. In diesem Zusammenhang sei auf die Darstellung des Ammoniumtriborats $\text{NH}_4\text{B}_3\text{O}_5$ ⁹⁾ durch Hydrolyse von Borsäuretrimethylester in Gegenwart von NH_3 verwiesen. Salze mit dem Anion B_3O_5^- ließen sich bisher nur bei Temperaturen gewinnen, die so hoch sind, daß sie die Darstellung eines Ammoniumsalzes nicht gestatten.

⁹⁾ G. Helier, J. inorg. nuclear. Chem. **27**, 2345 (1965).

Auch bei der Hydrolyse von Aluminiumäthylat in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat werden Niederschläge erhalten, die Alkalimetall und Aluminium im Verhältnis 1 : 1 enthalten. Die Fällungsprodukte geben, obwohl sie stets die gleiche Zusammensetzung haben, sehr unterschiedliche Röntgendiffraktogramme. Es existieren offenbar verschiedene Modifikationen. Die Abbild. 1b und 1c zeigen die Diffraktogramme zweier verschiedener Fällungen. Von der Substanz mit dem Diagramm 1c wurde nach einigen Wochen erneut ein Diffraktogramm angefertigt. Die Probe war in der Zwischenzeit in einem durch Aluminiumfolie verschlossenen Probenhalter aufbewahrt worden (11 Wochen). Dieses Diagramm (Abbild. 1d) entspricht praktisch dem der aus wäßriger Lösung gewonnenen Verbindung $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Abbild. 1a). Offenbar entsteht bei der Alkoxidhydrolyse zuerst eine instabile Modifikation der Verbindung $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$: sie sei als β -Modifikation bezeichnet. Freiwillig wandelt sie sich in die stabile, auch aus wäßriger Lösung erhältliche α -Modifikation um.

Aus dem Diagramm 1b ist zu ersehen, daß die untersuchte Probe fast noch keine Anteile der stabilen α -Modifikation enthält, da deren Hauptreflexe nur mit sehr geringer Intensität auftreten. Es stellt also praktisch das reine Diagramm der instabilen β -Modifikation dar.

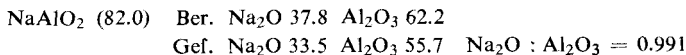
Bei der Verseifung des Aluminiumäthylats in Gegenwart von Bariumäthylat wurden je nach eingesetzter Wassermenge Produkte mit verschiedener Zusammensetzung und unterschiedlichen, äußerst linienreichen Röntgendiagrammen erhalten. Neben Bariumhydroxid bildet sich hier offensichtlich ein Gemisch von mehreren Bariumaluminaten. Es gelang jedoch nicht, bestimmte Verbindungen in diesem Gemisch zu identifizieren.

Die Untersuchungen der Hydrolyse von Aluminiumäthylat in Gegenwart von Basen geben leider keinen neuen Hinweis, ob kondensierte Aluminate in Lösungen existieren. Natrium- und Kaliumpolyaluminat werden zwar erhalten; doch nur unter Bedingungen, die keine Rückschlüsse auf den Lösungszustand zulassen, zumal beim Kaliumaluminat sogar eine Strukturumwandlung im festen Zustand beobachtet wurde.

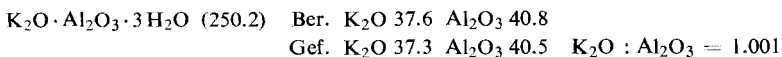
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Natriumaluminat, $NaAlO_2$: Eine Mischung von 8 g Aluminiumäthylat in 800 ccm Xylol und ca. 15 g Natrium-tert.-butylat in 200 ccm tert.-Butylalkohol wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann werden 1.5 ccm Wasser langsam zugetropft. Nach 4 Stdn. wird das ausgefallene Salz unter Stickstoff abfiltriert, mit Xylol und Äthanol gewaschen und i. Ölpumpenvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Die so getrocknete Substanz enthält noch organisches Lösungsmittel gebunden.



Kaliumaluminat, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$: Zu einer Mischung von 8 g Aluminiumäthylat in 800 ccm Xylol und 17–20 g Kalium-tert.-butylat in 200 ccm tert.-Butylalkohol werden 2 ccm Wasser gegeben. Das ausfallende Salz wird weiterbehandelt, wie beim Natriumsalz beschrieben.



Analytisches: Aluminium wurde gravimetrisch durch Fällung mit Oxin, Kalium ebenfalls gravimetrisch durch Fällung mit Kalignost bestimmt. Für die flammenphotometrische Bestimmung von Natrium wurde eine Eichkurve benutzt, die an Lösungen mit Natrium und Aluminium im Verhältnis 1 : 1 aufgestellt worden war.