

ZUR WASSERAUFNAHME VON AKTIVEM ALUMINIUMOXYD*

GÜNTHER WOHLLEBEN

Chemisches Laboratorium der Fa. M. Woelm, Eschwege (Deutschland)

Das sehr hygroskopische, kristallisierte γ -Aluminiumoxyd ist heute eines der in der Chromatographie meist verwendeten Adsorptionsmittel. Zur Vermeidung katalytischer Umwandlungen oder zur Erzielung breiterer Zonen usw. wird es oft durch Zufügen bestimmter Gewichtsprozent Wasser desaktiviert¹. Hierbei wird zwischen einigen zunächst sehr feuchten Körnerklumpen und anderen noch praktisch wasserfreien Körnern in kurzer Zeit durch isotherme Destillation ein Ausgleich im Wassergehalt erzielt, so dass nach mehrstündigem Stehen diese Oxyde chromatographisch reproduzierbar einsatzbereit sind.

Wir fragten uns nun, ob eine Vorratshaltung von auf diese Weise desaktivierten Aluminiumoxyden auch für praktisch unbegrenzte Zeit möglich ist, bzw. ob mit einer Umlagerung im System Aluminiumoxyd-Wasser gerechnet werden muss.

Verschiedene Autoren, insbesondere der Arbeitskreise von DE BOER², EUCKEN³, GLEMSER⁴, KIPLING⁵, MILLS⁶ und PAPÉE⁷, haben bereits darauf hingewiesen, dass bei der Einwirkung von Wasser auf γ -Aluminiumoxyd Chemisorption und physikalische Adsorption gleichzeitig auftreten.

Neben der Bildung von Monohydrat (γ -AlO·OH, Böhmit) und sogar direkt von Trihydrat (γ -Al(OH)₃, Bayerit) wird Wasser durch Van der Waals'sche Kräfte adsorbiert, wobei auch Alterungserscheinungen denkbar sind, wie sie von WILLSTÄTTER⁸ bei Tonerdehydrogelen untersucht wurden.

Da bei der üblichen Wasserbestimmung durch Ausglühen Hydratwasser und adsorbiertes Wasser nur zusammen ermittelt werden, versuchten wir, die Karl-Fischer-Lösung zur Bestimmung des Anteils an adsorbiertem Wasser in den verschiedenen, desaktivierten Aluminiumoxyden heranzuziehen. Diese Methode wurde bereits von WIELE⁹ bei der Bestimmung des geringen Restwassers in α -Aluminiumoxyd benutzt. Wir titrierten die Oxyd-Proben innerhalb 30 min nach der Einwaage in absolutem Methanol** . Nach Vorversuchen hatte hierbei ein Tonerdehydrat (Bayerit) weniger als 0.1% titrierbares Wasser. Wir versetzten nun Aluminiumoxyd Woelm in seinen drei Oberflächenpräparierungen basisch, neutral und sauer (alle Ausgangsaktivität I) mit verschiedenen Mengen Wasser, wie sie zur Erzielung der angenäherten Aktivitätsstufen II-V nach BROCKMANN UND SCHODDER¹⁰ von HESSE, DANIEL UND WOHLLEBEN¹ benutzt werden. Fig. 1 zeigt die mit Karl-Fischer-Lösung gefundenen Mengen freien Wassers.

* Vortrag auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Berlin am 7.10.1957.

** Längere Behandlung mit abs. Methanol ergab nur unbedeutend erhöhte Werte.

Die obere Kurvenschar gibt die mit Karl-Fischer-Lösung gefundene Wassermenge an; die Lagerungszeit bei dieser Versuchsreihe betrug knapp einen Monat. Die darunter befindliche Kurvenschar gibt ebenfalls für die drei verschiedenen Oberflächenpräparierungen die titrierbaren Wassermengen an, aber nach einer Lagerungszeit von fast fünf Jahren. Die ausgezogene oberste Linie zeigt den Gesamtwassergehalt, der sich aus dem in Al_2O_3 der Aktivität I mit etwa 0.3% gefundenem Wasser und den zugegebenen Wassermengen (d.h. 3, 6, 10 bzw. 15%) zusammensetzt.

Bei der unteren Versuchsreihe ist die Aktivität I nicht mit aufgeführt, da diese Reihe aus ganz anderen Gründen aufbewahrt wurde und die Ausgangsmaterialien

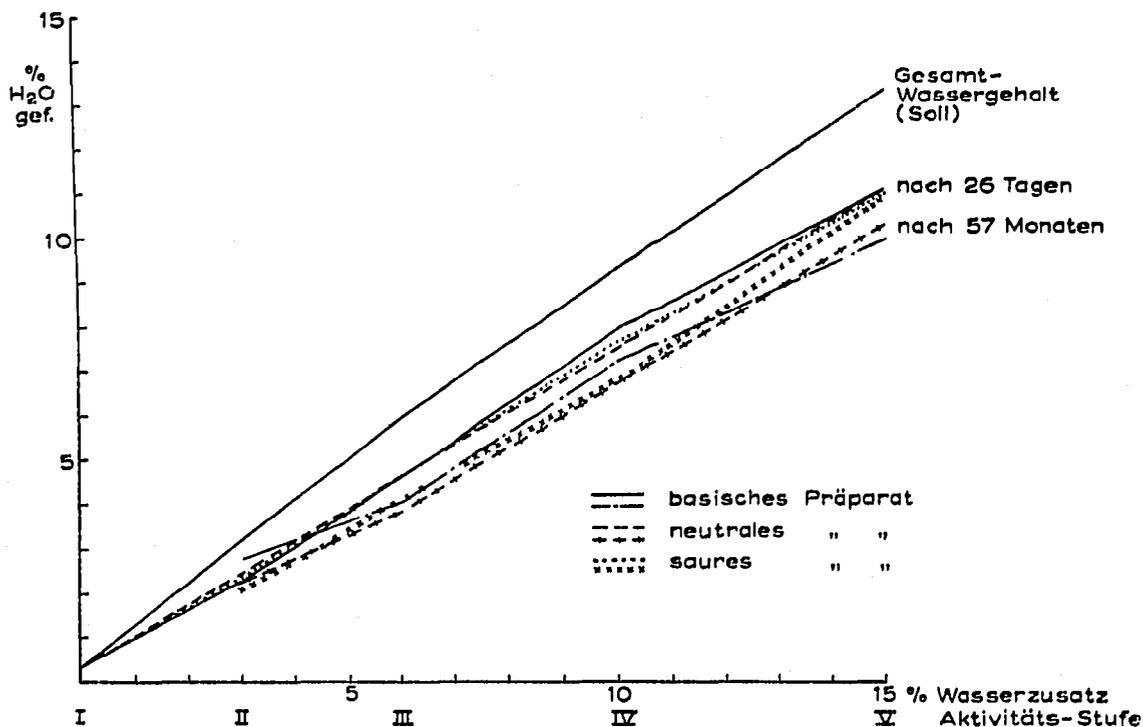


Fig. 1. In Al_2O_3 Woelm mit Karl-Fischer-Lösung titrierbares Wasser.

der Aktivität I bei der Messung nicht mehr zur Verfügung standen. Nach der Kurvenneigung ist aber anzunehmen, dass sich die Ausgangsaktivität I ebenfalls um einen Wassergehalt von etwa 0.3% bewegte.

Wenn man für die einzelnen Aktivitäten dieser beiden Versuchsreihen den Prozentgehalt an wiedergefundenem Wasser ermittelt, so finden sich für die Reihe mit fast einmonatiger Lagerung Werte von 74–83%, während bei der Reihe mit fast fünfjähriger Lagerung die wiedergefundenen Werte sich zwischen 67 und 78% bewegen. Aus der Neigung dieser Kurvenscharen ist unschwer zu erkennen, dass der Prozentsatz an nicht wiedergefundenem Wasser bei allen Aktivitätsstufen und allen Lagerungszeiten etwa gleich gross ist. Auch die Oberflächenpräparierungen unterscheiden sich praktisch nicht. Bei der Reihe mit langer Lagerungszeit dürften die grösseren Differenzen der Messwerte darauf zurückzuführen sein, dass die Fläschchen mit den für andere Zwecke vorgesehenen Substanzen in der Zwischenzeit gelegentlich geöffnet wurden; ausserdem könnte hier evtl. die Einwaage an zugegebenem Wasser

nicht so exakt gewesen sein wie bei der Reihe mit kurzer Lagerungszeit.—Es ist nicht so, dass die aktivsten Aluminiumoxyde, also etwa die Stufe II, prozentual mehr Wasser einlagern als die reichlich mit Wasser versehenen Stufen IV oder V. Zwischen adsorbiertem Wasser und zur Rehydratation verbrauchtem Wasser scheint sich ein Gleichgewicht einzustellen.

Wie aus Tabelle I hervorgeht, erfolgt der Abfall von Teilen adsorbierten Wassers zu Gunsten des zur Rehydratation verbrauchten Was-

sers im Anfang sehr schnell, und mit weiterer Lagerungszeit ist nur noch mit geringen Verlusten an adsorbiertem Wasser zu rechnen. Bereits zwölf Minuten nach Zugabe des Wassers ist bei dem Aluminiumoxyd der Aktivität III ein Titrations-Verlust von 10% Wasser eingetreten, der nach insgesamt zwei Stunden Lagerung sich nur auf 13% erhöht. Chromatographische Vergleichsversuche mit dem von BROCKMANN UND SCHODDER¹⁰ angegebenen Testgemisch Sudanrot/Sudangelb ergaben bei einer Messung der Gesamtzonenlänge bei Aktivität IV der drei verschiedenen Oberflächenpräparierungen die gleiche Zonenlänge bei Präparaten mit 2 Stunden oder 7.5 Monaten Lagerungszeit; nach 64 Monaten war die Zonenlänge bei einer Oberflächenpräparierung genau so lang, bei einer etwas kürzer und bei der dritten etwas länger.—Die Al_2O_3 -Körner hatten bei allen Versuchen eine Grösse von etwa 20–100 μ . Die Lagerung erfolgte stets bei Raumtemperatur und normalem Druck.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, dass bei chromatographischen Arbeiten die Lagerung bereits desaktivierter Aluminiumoxyde ohne praktischen Einfluss ist. Eine Mindest-Lagerungszeit von 2 Stunden sollte jedoch beibehalten werden, auch, um die bei der Wasserzugabe auftretende starke Wärmetönung wieder abklingen zu lassen. Die Karl-Fischer-Titration kann aber nur unter Berücksichtigung des für die Rehydratation verbrauchten Wassers zur Aktivitätsbestimmung chromatographischer Aluminiumoxyde herangezogen werden.

SUMMARY

Storage of alumina has no influence on its behaviour in chromatography. However, a minimum storage time of two hours should be allowed after addition of the required amount of water for deactivation. When using the Karl-Fischer titration method for the determination of the chromatographic activity of aluminium oxides, the quantity of water used for rehydration must be taken into consideration.

LITERATUR

- ¹ G. HESSE, I. DANIEL UND G. WOHLLEBEN, *Angew. Chem.*, 64 (1952) 103.
- ² J. H. DE BOER UND G. M. M. HOUBEN, *Angew. Chem.*, 64 (1952) 563.
- ³ A. EUCKEN, *Naturwissenschaften*, 34 (1947) 374.
- ⁴ O. GLEMSER UND G. RIECK, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 182.
- ⁵ J. J. KIPLING UND D. B. PEAKALL, *J. Chem. Soc.*, (1957) 834.
- ⁶ G. A. MILLS, S. WELLER, S. G. HINDIN UND T. H. MILLIKEN, *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 823.
- ⁷ D. PAPÉE UND R. TERTIAN, *Compt. rend.*, 236 (1953) 1668.
- ⁸ R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT UND O. ERBACHER, *Ber.*, 58 (1925) 2448.
- ⁹ H. WIELE, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 126.
- ¹⁰ H. BROCKMANN UND H. SCHODDER, *Ber.*, 74 (1941) 73.

Eingegangen den 10. Dezember 1957