

## **Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 2. Mitt.:**

Darstellung von Reinst-Aluminiumhydroxyden durch  
Hydrolyse

Von

**Karl Torkar**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 2 Abbildungen

(Unter Mitarbeit von **H. Biegler, H. Egghart, G. Faye und H. Worel**)

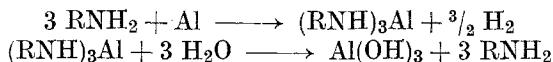
*(Eingegangen am 21. März 1960)*

Mit Hilfe der Hydrolyse von organischen Aluminium-verbindungen gelangt man zu sehr reinen und definierten Aluminiumhydroxyden. Besonders das Aluminiumäthylat eignet sich zur Herstellung eines Bayerits, der infolge seiner Reinheit und seines guten Kristallisationszustandes als Standardmaterial für spätere Abbau-Versuche geeignet ist.

Als Ausgangsmaterial für die geplanten Hydrolysenversuche haben wir unter den organischen Aluminium-verbindungen zwei Gruppen in Betracht gezogen, nämlich die Amine und die Alkoholate. Über die Hydrolyse von Aluminiumsalzen wie Aluminiumhydrid und Aluminiumfluorid wird später berichtet werden, da dabei wohl interessante Stoffe, aber keine Reinstprodukte erhalten werden.

### Die Reaktionen des Aluminiums mit Aminen

Eine Möglichkeit, mit Hilfe von Aminen zu organischen Al-Verbindungen zu kommen, ist diejenige über den Ersatz eines Wasserstoffes eines Amins durch Aluminium. Dazu eignen sich besonders primäre Amine; wir haben Anilin verwendet. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist dann:



Wir verwendeten für diesen sowie für alle folgenden Versuche Reinst-Aluminium „Rheinfelden“ Charge 207 Raf.403 in Barren. Die Analyse dieses Aluminiums auf spektralanalytischem Wege ergab:

Cu	... 0,0006%
Ca	... 0,0003%
Si	... 0,0015%
Fe	... 0,0006%
Mg	... 0,0006%

Zusammen ... 0,0036%, demnach Al ... 99,9964%.

Aus diesen Barren wurden zur Vermeidung der Einschleppung von Verunreinigungen unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen feine Al-Späne (Al-Wolle) gedreht, die dann zur Reaktion gebracht wurden.

Wenn man unter Ausschuß von Feuchtigkeit und Luft unter Schutzgas arbeitet, kann man bei etwa 100° C durch direkte Reaktion aus Al und Anilin ein Al-Anilid herstellen und dieses Anilid anschließend mit Wasser zu  $\text{Al(OH)}_3$  und Anilin hydrolysieren. Das Al-Hydroxyd war aber nur schwer vollkommen von Anilin zu trennen, so daß zum Teil auch Verharzungen eintraten. Die Hydrolyse konnte nur bei etwa 80° durchgeführt werden und ergab einen schlecht kristallisierten Böhmit, der noch Anilin enthielt. Diese Reaktion war demnach für unsere Zielsetzung nicht brauchbar.

Für die weiteren Reaktionen verwendeten wir sekundäre Amine, und zwar Diäthylamin und Dibutylamin.

Infolge der hohen Basizität der beiden secundären Amine zeigten diese in wäßriger Lösung einen direkten Angriff auf metallisches Aluminium, wobei sich die Reaktion zwischen Zimmertemperatur und etwa 100° abspielte und direkt zu Al-Hydroxyden führte, die als schlecht kristallisierte Bayerit-Böhmit-Gemische identifiziert wurden. Da außerdem die Ausbeute dieser Reaktionen sehr gering war, wurde diese Art der Herstellung nicht weiter verfolgt, obwohl wir bei dem Reinstaluminium ohne die sonst dabei üblichen Katalysatoren arbeiten konnten. Einzelheiten über die Umsetzungen mit Aminen können bei *H. Worel*<sup>1</sup> nachgelesen werden.

### Die Darstellung von Aluminium-äthylat

Da bei der Hydrolyse von organischen Al-Verbindungen die Gefahr bestehen könnte, daß — ähnlich wie beim Anilin — der organische Rest teilweise als Verunreinigung im  $\text{Al(OH)}_3$  festgehalten wird, versuchten wir zunächst Al-Salze mit großen organischen Resten, wie etwa Palmitat, Stearat und Oxychinolat zu verwenden. Die Ergebnisse damit waren aber nicht zufriedenstellend und die erhaltenen Al-Hydroxyde nicht einheitlich genug. Daher griffen wir schließlich auf Al-Äthylat zurück,

<sup>1</sup> *H. Worel*, Diplom-Arbeit 1955, Techn. Hochsch. Graz.

welches bezüglich eines eventuellen Einbaues in das Al-Hydroxyd immer noch günstiger als das von französischen Autoren viel verwendete Al-Methylat sein sollte.

Zur Herstellung des Al-Äthylates sind mehrere Methoden bekannt. Da wir möglichst wenig Verunreinigungen einschleppen wollten, fiel unsere Wahl auf die Methode von W. *Tischtschenko*<sup>2</sup>, wonach Aluminium mit wasserfreiem Alkohol unter Zusatz von 1 Gewichtsteil  $HgCl_2$  und 1 Teil Jod auf 100 Teile Al zur Reaktion gebracht wird. Andere Methoden sind ungünstiger, denn nach J. H. *Gladstone* und A. *Tribe*<sup>3</sup> werden Al und Jod im Verhältnis 2:1 verwendet und bei dem Verfahren von H. W. *Hillyer* und O. E. *Crooker*<sup>4</sup> arbeitet man mit  $SnCl_4:Al = 1:4$ . Das nach dem Verfahren von *Tischtschenko* hergestellte Äthylat wird als eine schwach weiße Substanz beschrieben mit einem Schmelzpunkt von  $130^\circ$ . Der Zusatz des  $HgCl_2$  bewirkt eine Amalgamierung des Aluminiums und damit eine Zerstörung der Oxydschicht, so daß die Reaktion mit Alkohol einsetzen kann (vgl. die Reaktionen von *Fricke*:  $Al + H_2O + HgCl_2$ ).

Der Einfluß des Jods auf die Reaktion war noch nicht endgültig geklärt, aber nach den von *Gladstone* angegebenen Reaktionsgleichungen dürfte zu Beginn der Reaktion in geringer Menge Al-Äthylat gebildet werden. Da Al-Äthylat ein sehr empfindliches Reagens auf geringe Spuren von Wasser ist, mit welchem es unter Hydrolyse reagiert, und außerdem die Bildung des Al-Äthylates durch geringe Spuren von Wasser empfindlich gestört wird, haben wir vermutet, daß die Beigabe des Jods nur den Zweck hat, zu Beginn der Reaktion etwas Al-Äthylat zu bilden, welches die letzten Spuren des reaktionshindernden Wassers entfernt, so daß die Reaktion einsetzen kann. Wenn diese Überlegung stimmt, könnte man die Zugabe des Jods durch eine kleine Menge von Al-Äthylat ersetzen. Da dieser Ersatz ganz im Sinne unserer Absichten der Ausschaltung möglichst jeder Verunreinigung lag, haben wir ihn ihn versucht und er führte auch tatsächlich zum Erfolg.

Dadurch ergab sich folgende modifizierte Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Al-Äthylat<sup>5</sup>: In einen Rundkolben werden 140 cem Alkohol gegeben, der vorher zur Entfernung des Hauptteils seines Wassergehalts etwa 6 Stdn. über frisch aus Marmor gebranntem Kalk gekocht und dann abdestilliert wurde. Dazu kommen 2 g Al-Äthylat sowie 10 mg  $HgCl_2$  und 10 g Al-Späne, die möglichst fein (Al-Wolle) und frisch hergestellt sein sollen. Dadurch wird das Jod vollkommen ausgeschaltet und durch ein arteigenes Trockungsmittel (Al-Äthylat) ersetzt; außerdem war es möglich, die für die Reaktionen

<sup>2</sup> W. *Tischtschenko*, J. russ. phys.-chem. Ges. **31** 694 (1899); Chem Zbl. **1900**, I 10.

<sup>3</sup> J. H. *Gladstone* und A. *Tribe*, J. chem. Soc. [London] **39**, 1 (1881) und **41**, 5 (1882).

<sup>4</sup> H. W. *Hillyer* und O. E. *Crooker*, Amer. chem. J. **19**, 37 (1896).

<sup>5</sup> U. K. Prov. Pat. 15038/57 (H. *Biegler*, H. *Egghart* und K. *Torkar*).

notwendige  $\text{HgCl}_2$ -Menge von 1 Gew.-Teil pro 100 Teile Al auf 0,1% herabzusetzen. Damit wird die Gefahr einer größeren Verunreinigung weitgehend verminder. Man setzt nun auf den Kolben einen Rückflußkühler auf und überläßt das Gemisch sich selbst. Es beginnt sich dann allmählich zu erwärmen, bis schließlich der Alkohol zum Sieden kommt und die Reaktion vehement einsetzt. In diesem Zeitpunkt ist der Kolben zu kühlen. Nach Beendigung der Reaktion (etwa nach 1—2 Stdn.) wird der Rückflußkühler entfernt, ein Liebigkühler angeschaltet und das Reaktionsgut mit einem Ölbad bis etwa 220° C erhitzt. Dabei zersetzt sich das bei der ersten Reaktion gebildete kristallalkoholhaltige Äthylat, der Alkohol destilliert ab und reines Al-Äthylat bleibt zurück. Dieses Äthylat wird dann durch zweimalige Destillation (bei 10 Torr und etwa 210°) gereinigt und schließlich im Exsiccator aufbewahrt. Wenn man dabei eine Apparatur aus Reinsilber verwendet (gedichtet mit Siliconringen) — wie wir es getan haben (siehe Abb. 1) — so ist das dabei gewonnene Al-Äthylat eine reinweiße Substanz mit einem Schmelzpunkt von 134°.

Da die Äthylate der Verunreinigungen andere Flüchtigkeiten als dasjenige des Al haben, tritt eine weitgehende Reinigung bei der Vakuumdestillation ein. Die Spektralanalyse des Al-Äthylates wies folgende Verunreinigungen nach:

Fe ...	0,00005%
Si ...	0,00010%
Mg ...	0,00010%
Ca ...	0,00002%
Cu ...	0,00010%

Zusammen ... 0,00037%, bezogen auf Al-Äthylat.

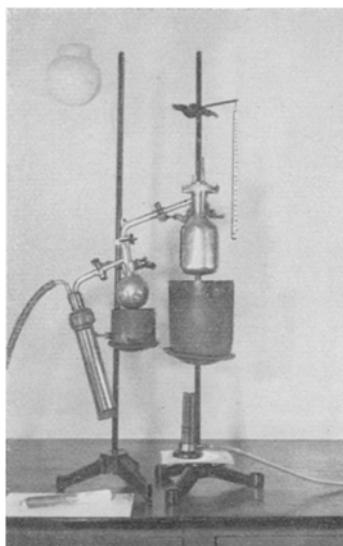


Abb. 1. Silberapparatur zur doppelten Destillation des Aluminium-Äthylates im Vakuum

Das Äthylat ist demnach um etwa eine Zehnerpotenz reiner als das verwendete Aluminium. Für die Durchführung der Analysen sind wir Herrn Prof. Dr. G. Gorbach, Vorstand der Institute für Biochemische Technologie und Lebensmittelchemie und Institut für Mikrochemie der Technischen Hochschule Graz zu großem Dank verpflichtet. Der Hg- und Na-Gehalt konnte nicht bestimmt werden. Natrium ist aber nach der Art der Herstellung nur in äußerst geringer Menge zu erwarten (siehe Analyse des Bayerit). Weitere Einzelheiten bezüglich der Äthylatdarstellung siehe bei *H. Biegler*<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> *H. Biegler*, Diplom-Arbeit 1955, Techn. Hochsch., Graz,

### Die Hydrolyse des Aluminium-äthylates

Die thermische Zersetzung von Al-Äthylat im Sauerstoffstrom führt zu weißen Produkten, die bis  $800^\circ$  röntgenamorph sind. Oberhalb  $800^\circ$  beginnen einzelne Linien von Gamma-Formen aufzutauchen. Oberhalb von  $900^\circ$  verläuft die Reaktion explosiv. Dieses Ergebnis mag interessant sein, war aber für unsere Zwecke unbrauchbar (siehe Faye<sup>7</sup>).

Bei der daraufhin durchgeföhrten Hydrolyse des reinen Al-Äthylats verwendeten wir doppeltdestilliertes Wasser (Silber-Kühler) und Plexiglasgefäße. Die Hydrolyse von festem Äthylat dauert lange und führt teilweise zu amorphen Produkten. Wir wählten schließlich das Verfahren des Eintropfenlassens von geschmolzenem Al-Äthylat in eiskühltes Reinstwasser. Dabei entsteht zuerst ebenfalls ein röntgenamorphes Produkt, welches aber beim Lagern im Wasser bei Zimmertemp. langsam kristallisiert. Dabei entsteht zunächst in geringer Menge schlecht kristallisierter Böhmit, schließlich aber verschwindet dieser und es kommt immer deutlicher Bayerit zum Vorschein, der nach einer dreimonatigen Alterung als sehr gut kristallisierte und reiner Bayerit vorliegt.

Führt man die Hydrolyse und die Alterung bei höherer Temperatur durch, so nimmt der inzwischen entstehende Böhmitanteil zu. Wenn aber die Hydrolyse und Alterung unter  $70^\circ$  durchgeföhr wird, entsteht letzten Endes dabei immer Bayerit, der bei den höheren Temperaturen allerdings nicht mehr so gut kristallisiert ist wie der bei tiefer Temperatur erzeugte. Arbeitet man über  $70^\circ$ , so resultiert als Endprodukt schließlich Böhmit. Durch Variation der Hydrolysenbedingungen hat man also die Wahl, Bayerit oder Böhmit aus dem Äthylat zu erzeugen. Da wir aber Böhmit in einem noch besseren Kristallisatzustand im Autoklaven erzeugt haben, verwendeten wir diese Methode nur zur Herstellung von reinstem Bayerit, wobei wir die Arbeitstemperaturen möglichst tief hielten.

Nach einer Alterungszeit von drei Monaten unter Wasser bei Zimmertemp. wurde das Hydrolysenprodukt mit Ultraschall behandelt, um die gebildeten Agglomerationen aufzulösen und anschließend durch fraktionierte Sedimentation in zwei Kornklassen zu zerlegen: Wir erhielten einen Grobanteil, der die Bayerit-Kegel (Abb. 2) enthielt und einen Feinanteil. Besonders im Grobanteil haben wir jetzt ein sehr reines und sehr gut kristallisiertes Standardpräparat zur Hand, mit dem wir weitere Untersuchungen durchführen können.

Zur Bestimmung des Reinheitsgrades sollte die spektralanalytische Untersuchung auf Na durchgeföhr werden. Da aber dieses Reinstprodukt (bzw. die daraus hergestellten Al-Oxyde) sehr schwer löslich war, konnte mit hinlänglicher Genauigkeit nur der Cu-Gehalt festgestellt

<sup>7</sup> G. Faye, Diplom-Arbeit 1955, Techn. Hochsch. Graz.

werden. Er betrug 3 ppm. Eine in Harwell durchgeführte Aktivierungsanalyse ergab als Summe von Cu und Na ebenfalls 3 ppm, so daß der Natriumgehalt ziemlich sicher unter 1 ppm. liegen muß. Diese extreme Reinheit unseres Standard-Bayerites macht es bereits schwierig, geeignete Vergleichspräparate für Analysen zu finden, so daß wir annehmen können, eines der reinsten Produkte dieser Art bisher hergestellt zu haben.

Das Röntgendiagramm ergab so scharfe Linien, wie wir sie im Laufe unserer Tätigkeit auf diesem Gebiet bisher bei keinem Präparat beobachten konnten. Die Linien stimmen mit der ASTM-Kartei überein. Die Schärfe der Linien spricht für eine gute Kristallisation des Bayerites.

Die Dichte wurde im Vakuumpyknometer nach *Hüttig* gemessen. Sie betrug  $2,45 \text{ g/cm}^3$ , liegt also nahe der Röntgendichte von 2,487. Der Wassergehalt betrug 3,02 bis 3,03 Mole  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , bestimmt nach zweiwöchentlicher Trocknung im Vakuumexsiccator. (Nähtere Einzelheiten siehe bei *Egghart*<sup>8</sup>.)



Abb. 2. Bayerit (Kegelfaktion), hergestellt durch Hydrolyse aus Aluminium-Äthylat. Übersichtsbild (elektronenmikroskopisch, Kohlenstoffhüllen), Vergrößerung: 5000fach

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 2) zeigen eine Kegelform des Bayerites, wobei man einzelne Wachstumsstufen erkennen kann. Die Aufnahmen (Kohlenstoffhüllen) wurden hergestellt in der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz, wobei wir dem Leiter, Herrn Dr. F. Grasenick, ebenfalls sehr zu Dank verpflichtet sind.

Mit dem auf diese Art hergestellten Bayerit haben wir somit ein Standardpräparat in der Hand, welches allen Anforderungen in bezug auf Reinheit und physikalische Einheitlichkeit genügen sollte, um damit das Abbauverhalten und die dabei entstehenden Gamma-Formen des „Bayerits“ studieren zu können.

<sup>8</sup> H. Egghart, Dissert. 1958, Techn. Hochsch. Graz.