

## Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 10. Mitt.:

Der Einfluß der Hydrolysenbedingungen auf die Bildung  
von Al-Hydroxyden aus Al-Äthylat

Von

**K. Torkar**

unter Mitarbeit von **H. Egghart**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

*(Eingegangen am 26. Februar 1961)*

Durch Variation der Reaktionsbedingungen bei der Al-Äthylat-Hydrolyse können die Eigenschaften der entstehenden Al-Hydroxyde weitgehend beeinflußt werden. Es wurde der Einfluß der Temperatur, der Alterungszeit, geringer Zusätze von  $H_2O_2$ ,  $CO_2$ , verdünnter Säuren, wäßriger Lösungen von  $NH_3$  und größerer  $C_2H_5OH$ -Gehalte sowie der Einfluß des  $pH$ -Wertes und geringer Wasserdampfpartialdrucke auf die Al-Äthylat-Hydrolyse untersucht.

### Einleitung

Bei den Versuchen, optimale Bedingungen für die Bildung von Reinstbayerit aus Al-Äthylat zu ermitteln, wurden die Hydrolysenbedingungen in bestimmten Grenzen variiert. Dabei zeigte es sich, daß verschiedene Eigenschaften des Hydrolysenproduktes durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen weitgehend vorausbestimmt werden können. Außerdem wurde festgestellt, daß geringe Zusätze von Fremdstoffen bei der Hydrolyse einen wesentlichen Einfluß auf die Ausbildung des Hydrolysenproduktes ausüben können.

Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen der Einfluß unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und geringer Fremdstoffzusätze auf die Hydrolyse von Al-Äthylat bestimmt wurde.

## Der Einfluß der Temperatur und Alterungszeit auf die Hydrolyse von Al-Äthylat in reinem Wasser

Aus verschiedenen Erfahrungen war bekannt, daß bei der Hydrolyse von Al-Äthylat bei tiefen Temperaturen bevorzugt Bayerit, bei höheren Temperaturen bevorzugt Böhmit entsteht. Zur näheren Untersuchung wurde Al-Äthylat in Polyäthylengefäße, welche Wasser der entsprechenden Temperatur enthielten, eingebracht, mit Polyäthylenfolien verschlossen und monatelang bei der gewählten Temperatur belassen. Dabei zeigte sich vorerst, daß es ohne Belang ist, ob das Äthylat gepulvert oder flüssig tropfenweise eingebracht wird. Tab. 1 bringt die Ergebnisse dieser Versuchsreihen. Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß das zuerst immer entstehende amorphe Produkt nur bei 0° eine nennenswerte Lebensdauer hat. Der Böhmit, der in allen anderen Fällen daraus entsteht, zeigt sehr diffuse und intensitätsschwache Röntgeninterferenzen. Auffällig ist ferner, daß sich der Bayerit in der 0°-Reihe direkt aus dem amorphen Zustand formiert und daß aus dem bei 72° und 90° gebildeten Böhmit kein Bayerit mehr erhalten wurde. Diese Grenze der Bayeritbildung aus Böhmit läßt sich durch Zusatz von Bayerit- oder Hydrargillit-Impfkristallen etwas gegen höhere Temperaturen verschieben.

Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit bei der Hydrolyse von Al-Äthylat

Temp.	2 Stdn.	12 Stdn.	5 Tage	20 Tage	40 Tage	80 Tage
0°	am	am	(By)	By	By	By
22°	Bö, [(By)] d	Bö, (By)	By, (Bö)	By, (Bö)	By	By
40°	Bö, [(By)] d	Bö, (By)	By, (Bö)	By, (Bö)	By	By
50°	Bö	Bö, [(By)]	Bö, (By)	By, (Bö)	By	By
60°	Bö	Bö, [(By)]	Bö, (By)	By, (Bö)	By	By
72°	Bö	Bö	Bö,	Bö	Bö	Bö
90°	Bö	Bö	Bö	Bö	Bö	Bö

Die Alterungsreihe amorph → Böhmit → Bayerit ist ein Übergang in die jeweils stabilere Form und entspricht der *Ostwaldschen* Stufenregel. Bei tiefen Temperaturen bilden sich feinteilige, aktive Produkte mit fehlerhafter, großer Oberfläche, die der Ausbildung einer neuen Kristallart mehr Möglichkeiten bieten als gut durchkristallisiertes Material. Der bei 0° intermediär entstehende Böhmit ist nach unserer Meinung so aktiv, daß er röntgenographisch nicht erfaßt werden kann und man daher direkt Bayerit nachweist. Bei Temperaturen oberhalb von 60° ist die Aktivität des Böhmites so gering, daß keine Bayeritbildung mehr festzustellen war.

## Hydrolyse von Al-Äthylat bei Anwesenheit verschiedener Fremdstoffe

*Die Hydrolyse bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

Das amorphe Produkt der Al-Äthylathydrolyse altert in reinem Wasser ziemlich schnell zu Böhmit und Bayerit. Zusätze von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verzögern die Alterung beträchtlich. Bei einem Zusatz von über 6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fanden wir überhaupt kein kristallisiertes Alterungsprodukt mehr. Im folgenden Abschnitt wird die Hydrolyse bei Gegenwart von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach verschiedenen Richtungen untersucht.

Tabelle 2. Hydrolyse von Al-Äthylat in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (22°)

% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 Stdn.	12 Stdn.	5 Tage	20 Tage	60 Tage
0	Bö [(By)] d	Bö, (By)	By, (Bö)	By, (Bö)	By
3	am	am	am, (Bö)	am, (Bö)	am, (Bö)
6	am	am	am	am	am
10—30	am	am	am	am	am

Der amorphe Zustand dieser Produkte war zum Teil so stabil, daß erst bei Rotglut eine nachweisbare Kristallisation begann. Um den Stabilitätsbereich dieser amorphen Körper genauer zu studieren, wurden Erhitzungsreihen an Produkten vorgenommen, die durch Hydrolyse in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> steigender Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen hergestellt worden waren. Die Präparate wurden innerhalb einer Stunde von Zimmertemp. auf 400° erhitzt, 1 Stde. auf dieser Temp. gehalten und dann bei stufenweiser Steigerung um 50°/Stde. auf 1100° gebracht.

*Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration*

Gepulvertes Al-Äthylat wurde bei 22° in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hydrolysiert und 2 Stdn. in demselben belassen. Hierauf wurde abgenutscht und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vak. getrocknet. Tab. 3 zeigt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Tab. 2, daß die den amorphen Zustand stabilisierende Wirkung bei 6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in voller Stärke eintritt. Ab 6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> findet ein direkter Übergang von  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> statt, wie es für schlecht strukturierte Hydroxyde auch schon früher angegeben wurde (7. Mitt.<sup>1</sup>). Den normalen Übergang  $\eta$  →  $\theta$  →  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fanden wir bei den Präparaten bis zu 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<sup>1</sup> K. Torkar, H. Egghart, H. Krischner und H. Worel, Mh. Chem. 92, 512 (1961).

Tabelle 3. Erhitzungsreihe von Al-Hydroxyden, deren amorpher Zustand durch  $H_2O_2$  stabilisiert ist

Temp. °C	0 %	3 %	6 %	30 %
400	(eta)	(eta)	am	am
450	(eta)	(eta)	am	am (1,40)
500	(eta)	(eta)	am (1,40)	am (eta)
550	eta	(eta)	am (eta)	am (eta)
600	eta	eta	am (eta)	am (eta)
650	eta	eta	am (eta)	am (eta)
700	eta	eta	am (eta)	am (eta)
750	eta	eta	eta	eta
800	eta	eta	eta	eta
850	eta	eta	eta	eta
900	eta	eta	eta	eta
950	eta (theta)	eta (theta)	eta	eta
1000	(theta)	(theta)	eta	eta
1050	(theta) alpha	(theta) alpha	eta, alpha	eta, alpha
1100	alpha	alpha	alpha	alpha

*Einfluß der Alterungszeit*

Gepulvertes Al-Äthylat wurde in 30proz.  $H_2O_2$  hydrolysiert und einer 5täg. Alterung bei 22° überlassen. Getrocknet wurde wie oben angegeben. Tab. 4 zeigt die Abbaufolge dieses Produktes und zum Vergleich die Abbaufolge des Produktes nach 2stdg. Alterung.

Tabelle 4

Temp. °C	2 Stdn.	5 Tage
400	am	am
450	am (1,40)	am (1,40)
500	am (eta)	am (eta)
600	am (eta)	am (eta)
650	am (eta)	eta
700	am (eta)	eta
750	eta	eta
1000	eta	eta
1050	eta, alpha	(theta) alpha
1100	alpha	alpha

Die Alterung unter  $H_2O_2$  geht, wie aus Tab. 4 zu ersehen ist, sehr langsam vor sich, ist jedoch innerhalb des betrachteten Zeitraumes schon bemerkbar. Es konnte sich die  $\vartheta$ -Form bereits ausbilden und es traten somit alle Abbauformen des Bayerits auf. Verglichen mit der Alterung unter reinem Wasser sind die Veränderungen des 5 Tage gealterten Präparates gegenüber dem schon nach 2 Stdn. getrockneten äußerst geringfügig.

## Einfluß der Temperatur bei Hydrolyse und Alterung

Gepulvertes Al-Äthylat wurde in 3proz. und 30proz.  $H_2O_2$  bei  $0^\circ$  hydrolysiert und nach einer 2stdg. Alterungszeit bei dieser Temp. getrocknet, wie oben beschrieben. Tab. 5 und 6 stellen die Ergebnisse der Erhitzungsreihen dar und zum Vergleich die bei  $22^\circ$  hergestellten Produkte.

Tabelle 5. Abbaufolgen der aus 30proz.  $H_2O_2$  erhaltenen Hydrolysenprodukte

Temp. $^\circ C$	$22^\circ C$	$0^\circ C$
400	am	am
450	am (1,40)	am
500	am (eta)	am
650	am (eta)	am
700	am (eta)	am (eta)
750	eta	eta
1000	eta	eta
1050	eta, alpha	eta, alpha
1100	alpha	alpha

Tabelle 6. Hydrolysenprodukt aus 3proz.  $H_2O_2$ 

Temp. $^\circ C$	$22^\circ C$	$0^\circ C$
400	(eta)	am
550	(eta)	am
600	eta	am
650	eta	am (1,40)
700	eta	eta
900	eta	eta
950	eta (theta)	eta
1000	(theta)	eta
1050	(theta) alpha	eta, alpha
1100	alpha	alpha

Es ergibt sich also, daß die Temperatur bei der Hydrolyse der wesentlichste Faktor für die Stabilität der amorphen Hydrolysenprodukte ist. Eine weitere Versuchsreihe ergab, daß es nur von ganz geringer Bedeutung ist, in welcher Form das Al-Äthylat zur Reaktion gebracht wird. Es wurden dazu die bisher angeführten Versuche wiederholt, doch wurde dabei das Äthylat nicht gepulvert, sondern tropfenweise als Schmelze zur Reaktion gebracht. Auf diese Art kann der amorphe Zustand um weitere  $50^\circ$  stabilisiert werden, sonst ergeben sich in den Abbaufolgen keine Unterschiede.

Es läßt sich also zusammenfassend sagen, daß die Stabilität der amorphen Produkte einer Al-Äthylhydrolyse in  $H_2O_2$  am größten ist, wenn:

1. in 6proz. oder höherprozentigem  $H_2O_2$  hydrolysiert wird,
2. bei tiefer Temperatur hydrolysiert wird,
3. die Verweilzeit unter dem hydrolysierenden Medium kurz ist,
4. das Al-Äthylat im flüssigen Zustand zur Reaktion gebracht wird.

#### Hydrolyse von Al-Äthylat in Wasser, das mit $CO_2$ gesättigt ist

Bei der Elektrolyse von Reinstaluminium in Wasser, das mit  $CO_2$  gesättigt war, erhielt *O. Bergmann*<sup>2</sup> amorphe Hydroxyde, deren amorpher Zustand sich durch große Beständigkeit auszeichnete. In der folgenden Versuchsreihe wurde die Anwendung des  $CO_2$  auch auf die Hydrolyse des Al-Äthylats ausgedehnt. Es ergab sich, daß das  $CO_2$  auch bei der Hydrolyse den amorphen Zustand stabilisiert, allerdings nicht ganz in diesem Umfange wie bei den  $H_2O_2$ -Reihen.

Al-Äthylat wurde in mit  $CO_2$  gesättigtes Wasser eingebracht und während der gesamten Alterungszeit  $CO_2$  durchgeleitet. Die Temperatur wurde auf  $22^\circ$  gehalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

22°	2 Stdn.	12 Stdn.	5 Tage	20 Tage
$H_2O$ $H_2O/CO_2$	Bö, [(By)] d am	Bö, (By) am	By, (Bö) am	By, (Bö) am

Eine Alterung des Geles über Böhmit zu Bayerit konnte also überhaupt nicht festgestellt werden. An den amorphen Hydroxyden wurden, wie schon bei der  $H_2O_2$ -Reihe beschrieben, Erhitzungsreihen vorgenommen.

#### Abhängigkeit von der Alterungszeit

In der nachstehenden Tab. 8 sind die Ergebnisse der Erhitzungsreihen an einem 2 Stdn. und an einem 5 Tage gealterten Präparate zusammengefaßt. Herstellung und Alterung der Produkte wie oben beschrieben.

Man erkennt, daß im betrachteten Zeitintervall keine merkliche Alterung stattgefunden hat. Die Abbaufolgen der beiden Produkte unterscheiden sich nicht. *Kohlschütter*<sup>3</sup> nimmt als Ursache der Verzögerung der Alterung eine chemisch beeinflusste Adsorption des  $CO_2$  an das Hy-

<sup>2</sup> *O. Bergmann*, Dissertat. Techn. Hochsch. Graz 1957.

<sup>3</sup> *V. Kohlschütter*, Helv. Chim. Acta **14**, 14 (1931).

Tabelle 8. Erhitzungsreihe von amorphen Hydroxyden (dargestellt durch Hydrolyse in mit CO<sub>2</sub> gesättigtem Wasser)

Temp. °C	2 Stdn.	5 Tage
400	am	am
450	am	am
500	am (1,40)	am (1,40)
550	am (eta)	am (eta)
650	am (eta)	am (eta)
700	(eta)	(eta)
750	eta	eta
1000	eta	eta
1050	eta, alpha	eta, alpha
1100	alpha	alpha

droxydgel an. *O. Bergmann*<sup>2</sup> konnte feststellen, daß das CO<sub>2</sub> erst bei 750 bis 800° aus den Hydroxyden ausgetrieben wird.

#### Einfluß der Temperatur

Destilliertes Wasser wurde einerseits bei 22° und andererseits bei 0° mit CO<sub>2</sub> gesättigt, Al-Äthylat darin hydrolysiert und unter ständigem Einleiten von CO<sub>2</sub> 2 Stdn. bei den angegebenen Temperaturen altern gelassen.

Tabelle 9. Temperaturabhängigkeit der Abbaufolgen von durch CO<sub>2</sub> stabilisierten amorphen Hydroxyden

Temp. °C	22°	0°
400	am	am (1,40)
450	am	am (eta)
500	am (1,40)	am (eta)
550	am (eta)	am (eta)
650	am (eta)	am (eta)
700	(eta)	(eta)
750	eta	eta
1000	eta	eta
1050	eta, alpha	eta, alpha
1100	alpha	alpha

Es ist zu erkennen, daß bei der Al-Äthylathydrolyse in CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser die Temperatur innerhalb des hier untersuchten Temperaturbereiches keinen wesentlichen Einfluß ausübt ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht in beiden Fällen gleichzeitig). Dies dürfte damit zusammenhängen, daß sich die Menge des adsorbierten CO<sub>2</sub> im Bereich von 0 bis 30° nicht ändert, wie *O. Bergmann*<sup>2</sup> feststellen konnte.

## Hydrolyse von Al-Äthylat in verdünnten Säuren

Da sowohl das  $\text{CO}_2$  als auch das  $\text{H}_2\text{O}_2$  schwache Säuren sind, war es von Interesse zu untersuchen, ob das Anion oder das Wasserstoffion, oder beide zusammen die Kristallisation der Al-Hydroxyde hemmen.

Bei der Hydrolyse in verd. Säuren war zu berücksichtigen, daß während der Hydrolyse und in den ersten Stunden der Alterung die Acidität ständig abnimmt. Betrag der End- $p_{\text{H}}$ -Wert bei einer Hydrolyse in verd. HCl 6, so ging die Alterung ähnlich schnell wie in reinem Wasser vor sich. Bei einem kleineren End- $p_{\text{H}}$ -Wert war die Alterung stets verzögert, wie aus Tab. 10 zu ersehen ist.

Tabelle 10. Hydrolyse in verd. Säuren (End- $p_{\text{H}}$  4—5, Temp. 22°)

	2 Stdn.	12 Stdn.	5 Tage	20 Tage
H <sub>2</sub> O rein	Bö, [(By)] d	Bö, (By)	By, (Bö)	By, (Bö)
HCl	am	am	am	am
HNO <sub>3</sub>	am	am	am	am
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	am	am	am	am

Demnach scheint es, als würde  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  schon als solches die die Alterung hemmende Wirkung ausüben, da beide Verbindungen nicht imstande sind, einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von 4 bis 5 einzustellen. Die Acidität wirkt also nur zusätzlich in dieser Richtung. In einer Erhitzungsreihe (Tab. 11) haben wir die Stabilität der amorphen Körper aus dieser Versuchsreihe überprüft. Die Herstellung der Präparate erfolgte wie oben beschrieben.

Auch in diesem Falle erweist sich der amorphe Zustand bemerkenswert stabil, doch wirken die verschiedenen Säuren nicht gleichartig. Die in der „HCl“-Reihe zusätzlich auftretende Linie ( $d = 2,11 \text{ \AA}$ ) ist nur schwach, dagegen ist dieselbe Linie in der „HNO<sub>3</sub>“-Reihe zwischen 400 und 700° gleich stark wie die Linie bei  $d = 1,40 \text{ \AA}$ . Die Anwesenheit von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei der Hydrolyse bewirkt, daß sich bei den Abbauprodukten ein intensiver Schein (Halo) auf den Debyeogrammen zeigt, dessen Intensitätsmaximum bei  $d = 4,22 \text{ \AA}$  liegt. Bei hohen Temperaturen wird daraus eine breite, sehr intensive Linie, welche sich bei 1200° in eine Doppellinie entsprechend  $d = 4,13$  und  $d = 4,39 \text{ \AA}$  aufspaltet. Ferner ist in der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Reihe bemerkenswert, daß sie die stärkste kristallisationshemmende Wirkung hat und sich das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bis 1200° erhält.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  beginnt erst ab 1100° zu entstehen.

## Einfluß der Temperatur

Die Hydrolyse in verd. HCl wurde, wie oben beschrieben, nur bei 0° durchgeführt und die Erhitzungsreihe des Produktes mit der des bei 22° hergestellten Hydroxydes verglichen.

Tabelle 11. Die Wirkung verschiedener Säuren auf die Abbaufolgen amorpher Al-Hydroxyde

Temp. °C	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
400	am [eta + (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am
450	am [eta + (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am
500	am [eta + (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am
550	am [eta + (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am (eta) + Halo bei 4,20
600	[eta, (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am (eta) + Halo bei 4,20
650	[eta, (2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am (eta) + Halo bei 4,20
700	eta, [(2,11)]	am (1,40 + 2,11)	am (eta) + Halo bei 4,20
750	eta, [(2,11)]	eta, 2,11	(eta) + Halo bei 4,20
800	eta, [(2,11)]	eta, 2,11	(eta) + Halo bei 4,20
850	eta, [(2,11)]	eta, 2,11	(eta) + Halo bei 4,20
900	eta, [(2,11)]	eta, (2,11)	eta + Halo bei 4,20
950	eta, [(2,11)]	eta, (2,11)	eta + starke Linie bei 4,22
1000	eta, [(2,11)]	eta, (2,11)	eta + starke Linie bei 4,22
1050	eta, [(2,11), alpha]	eta, (2,11), alpha	eta + starke Linie bei 4,22
1100	alpha	alpha	eta, alpha, 4,22
1150	alpha	alpha	alpha, eta, 4,22
1200	alpha	alpha	alpha, eta, 4,13 + 4,39

Tabelle 12. Abhängigkeit der Temperatur bei der Herstellung amorpher Hydroxyde durch Säurezusatz auf ihre Abbaufolgen

Temp. °C	22°	0°
400	am [eta, (2,11)]	am
550	am [eta, (2,11)]	am
600	[eta, (2, 11)]	am (1,40)
650	[eta, (2,11)]	am (1,40)
700	eta, [(2,11)]	am (eta)
750	eta, [(2,11)]	eta
800	eta, [(2,11)]	eta, [(2,11)]
1000	eta, [(2,11)]	eta, [(2,11)]
1050	eta, [(2,11)], alpha	eta, (2,11), alpha
1100	alpha	alpha

In diesem Falle hat die Temperatur bei der Hydrolyse und bei der Alterung einen großen Einfluß auf die späteren Abbauprodukte bzw. auf die Stabilität des amorphen Zustandes.

### Einfluß des p<sub>H</sub>-Wertes auf die Hydrolyse von Al-Äthylat

Die Alterung zum Al-Trihydroxyd geht um so schneller vor sich, je größer der p<sub>H</sub>-Wert des hydrolysierenden Mediums ist. Die in Tab. 13 angeführten Versuche wurden bei 22° durchgeführt.

Tabelle 13. Einfluß des  $p_H$ -Wertes auf die Hydrolyse

	$p_H = 4,5$	$p_H = 7$	$p_H = 9,5$	$p_H = 14$
2 Stdn.	am	Bö [(By)] d	Bö [(By)] d	By
12 Stdn.	am	Bö [(By)	By, Bö	By
5 Tage	am	By (Bö)	By	By
20 Tage	am	By (Bö)	By	By
40 Tage	am	By	By	By

Da sowohl HCl als auch  $HNO_3$  und  $H_3PO_4$  die Alterung hemmen, kann man annehmen, daß dieser Einfluß dem Wasserstoffion zuzuschreiben ist. Die Beschleunigung bei höherem  $p_H$  könnte hier aber auch durch das gleichzeitig anwesende Na-Ion bedingt sein.

#### Hydrolyse in wässrigem Ammoniak

Wird Al-Äthylat in konz. wäßr.  $NH_3$  bei Zimmertemp. hydrolysiert, so bildet sich ein Stoff, dessen Debyeogramm zwar den innersten Doppelring der Al-Trihydroxyde zeigt, der aber sonst weder dem Bayerit noch dem Hydrargillit zugeordnet werden kann. Tab. 14 gibt die Netzebenenabstände und die geschätzten relativen Intensitäten dieses Körpers wieder. Diese Form ist nicht das Produkt einer langen Alterungszeit, sondern ist schon nach kurzer Zeit vorhanden und verändert sich auch innerhalb einer 6monat. Alterung unter wäßrigem  $NH_3$  nicht.

Wird die Hydrolyse bei  $40^\circ$  durchgeführt, so bildet sich neben dem erwähnten Produkt auch Böhmit, der sich zu Bayerit bewässern läßt.

Tabelle 14. Hydrolysenprodukt aus wässrigem Ammoniak

$d$ (Å)	Intensität	$d$ (Å)	Intensität
4,81	100	1,90	10
4,30	60	1,80	10
2,49	10	1,72	10
2,39	10	1,65	10
2,30	10	1,56	10
2,22	10	1,45	40
2,01	10	1,21	10 (breit)

Wir haben auch untersucht, ob bei der hier besprochenen Hydrolyse in Ammoniak die Reaktion durch Keime einer Kristallart in eine bestimmte Richtung gelenkt werden kann. Dazu haben wir einer Hydrolyse in  $NH_3$  röntgenographisch nicht nachweisbare Mengen Hydrargillit beigegeben und diese Mischung mehrere Tage durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten. Das Ergebnis war Bayerit, der allerdings nicht gut durchkristallisiert war.

Es kann also ausgesagt werden, daß auch unter Ammoniak, und wahrscheinlich unter dem Einfluß der OH-Ionen verhältnismäßig schnell, eine den bekannten Al-Trihydroxyden verwandte Form entsteht, ohne daß dabei bei Zimmertemp. als Zwischenstufe Böhmit gebildet wird, doch verhindert der Ammoniak die Ausbildung von Bayerit oder Hydrargillit. Erst durch Impfung (in unserem Falle mit Hydrargillit) entsteht Bayerit. Dies ist darüber hinaus ein weiterer Anhaltspunkt dafür, daß in alkali-freiem Medium bevorzugt Bayerit gebildet wird.

Hydrolyse von Al-Äthylat in verd. Äthylalkohol

Bei einer Hydrolyse von Al-Äthylat in 30proz. Äthanol bei 0° zeigte sich, daß im Verhältnis zur Hydrolyse in reinem Wasser eine bedeutende Verringerung der Alterungsgeschwindigkeit auftritt. Damit wird gleichzeitig die Böhmitbildung begünstigt. Die in Tab.15 einander gegenübergestellten Alterungsreihen lassen dies deutlich erkennen.

Tabelle 15. Alterung in Wasser und Äthanol bei 0°

	2Std.	12Std.	5 Tage	20 Tage	40 Tage	80 Tage
H <sub>2</sub> O rein	am	am	am (By)	By	By	By
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (30proz.)	am	am	am	am	Bö [(By)]	Bö (By)

Es wurde ferner durch Eintropfen von flüssigem Al-Äthylat in absol. Äthylalkohol eine alkohol. Al-Äthylatlösung hergestellt. Dieser wurde während 5 Tagen sukzessive in kleinen Mengen Wasser zugesetzt und auf diese Weise eine Hydrolyse bei ständigem Wasserüberschuß im alkohol. Medium durchgeführt. Der dabei entstehende Stoff zeigt eine Röntgen-diagramm mit wenigen, sehr unterschiedlich breiten Linien, die in Tab. 16 zusammengestellt sind.

Tabelle 16

d (Å)	Intensität	d (Å)	Intensität
9,80	100	1,83	60
3,20 (sehr breit)	100	1,43	40
2,53	?	1,31 (diff.)	5
2,03	5	1,13	20

B. Imelik<sup>4</sup> gelangte bei der Fällung von Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit NH<sub>3</sub> und nach-träglichem Auswaschen mit Methanol unter Einhaltung bestimmter Be-

<sup>4</sup> B. Imelik, M. V. Mathieu, M. Prettre und S. Teichner, J. Chim. Phys. 51, 651 (1954).

dingungen zu einem Produkt, das mit dem in Tab. 16 angegebenen identisch scheint. Bemerkenswert erscheint die von diesen Autoren angegebene spezif. Oberfläche von 600 m<sup>2</sup>/g.

Bei einer stufenweise Temperaturerhöhung von 50°/Stde. wurden aus den oben angeführten Präparat folgende Abbauprodukte erhalten:

Tabelle 17

° C	Röntgenauswertung
400	am + 1,42 + (1,83) + [(3,20 diff.)]
450	am + 1,42 + (1,83)
500	am + 1,42
550	(eta)
650	(eta)
700	eta
1000	eta
1050	eta + alpha
1100	alpha

Der direkte Übergang von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist typisch für schlecht kristallisierte Hydroxyde.

#### Hydrolyse von Al-Äthylat durch Wasserdampf geringen Partialdruckes

Hydrolysiert gepulvertes Al-Äthylat bei Zimmertemp. an der Luft (22°, 40—60% relat. Luftfeuchtigkeit), so entsteht infolge des geringen H<sub>2</sub>O-Partialdruckes kein kristallisiertes Al-Hydroxyd, sondern ein amorphes Produkt. Auch nach einer Alterungszeit von einem Jahr (an der Luft) bleibt dieser amorphe Zustand erhalten. Tab. 18 gibt die Verhältnisse beim thermischen Abbau wieder.

Tabelle 18. Abbaufolge eines an der Luft hydrolysierten Produktes

° C	Röntgenauswertung	° C	Röntgenauswertung
400	am + (1,40)	700	(eta)
450	am + (1,40)	750	eta
500	am + (eta)	1000	eta + theta
600	am + (eta)	1050	theta + alpha
650	(eta)	1100	alpha

Ein Wasserdampfdruck von 20 Torr, der sich in einem Exsikkator über Wasser bei 22° einstellt, reicht dagegen aus, um neben amorphen

Hydrolysenprodukten auch Bayerit entstehen zu lassen, dessen stärkere Linien nach zwei Tagen sichtbar werden.

Es wurde schließlich noch der Versuch unternommen, Al-Äthylatdampf an der Luft zu verbrennen. Zu diesem Zweck wurde Al-Äthylat in einem Rohr verdampft und der durch eine kleine Öffnung ausströmende Dampf verbrannt. Die Verbrennungsprodukte wurden aufgefangen und einer Erhitzungsreihe unterworfen. Die Ergebnisse dieser Erhitzungsreihe enthält Tab. 19.

Tabelle 19. Erhitzungsreihe eines amorphen Produktes, erhalten durch Verbrennung von Al-Äthylatdampf an der Luft

° C	Röntgenauswertung	° C	Röntgenauswertung
400	am	700	eta
500	am	1000	eta
600	am + (1,40)	1050	eta + alpha
650	am + (eta)	1100	alpha

Zeichenerklärung zu den Tabellen

- am = amorph
- By = Bayerit
- Bö = Böhmit
- () = wenig kristallisierte Substanz
- [( )] = sehr wenig kristallisierte Substanz
- [(By)] d = diffuse Schwärzung an der Stelle, wo später die starke Doppellinie der Al-Trihydroxyde auftritt
- 4,22 = eine starke Linie im Röntgendiagramm entsprechend  $d = 4,22 \text{ \AA}$
- 2,11 = eine Linie entsprechend  $d = 2,11 \text{ \AA}$
- (1,40) = eine schwache Linie entsprechend  $d = 1,40 \text{ \AA}$