

# Darstellung, alkalische Eigenschaften, Alterung und Löslichkeit von extrem reinem Aluminiumhydroxyd, sowie seine Verwendbarkeit zur Chromatographie

Von HANS SCHMÄH

(74. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive feste Stoffe\* aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart)

(Z. Naturforschg. 1, 322—323 [1946]; eingegangen am 2. Mai 1946)

## Darstellung

**E**s wurde vollkommen elektrolytfreies, ganz junges Aluminiumhydroxyd ( $\alpha$ -Gel nach Willstätter und Kraut)<sup>1</sup> hergestellt, und zwar:

- a) Durch Hydrolyse von reinstem Aluminiumäthylat<sup>2</sup>.

Eine alkoholische Lösung von 3 g eisen- und siliciumfreiem Aluminiumäthylat in 100 ccm absol. Alkohol lässt man aus einem Tropftrichter mit ungefettetem Hahn in sehr dünnem Strahl zu rund 400 ccm lebhaft gerührtem,  $\text{CO}_2$ -freiem, doppelt destilliertem Wasser von Zimmertemperatur laufen, welches sich in einem dreihalsigen Kolben befindet, durch dessen zweite Öffnung ein KPG-Rührer durchgeführt und dessen dritte Öffnung mit einem Natronkalk-Rohr abgeschlossen ist. Nach der Füllung, während welcher die Temperatur um 6 bis 8° ansteigt, wird der Niederschlag durch Auswaschen mit doppelt destilliertem Wasser in der Zentrifuge gereinigt.

- b) Durch Zersetzung von Leitfähigkeitswasser mit 99,99-proz. Aluminium<sup>3</sup>.

## Alkalische Eigenschaften der Oberfläche und Alterung

Dieses Aluminiumhydroxyd hat eine beträchtlich alkalisch reagierende Oberfläche. Es adsorbiert  $\text{KCl}$  oder  $\text{KClO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aus neutraler Lösung unter Einstellung einer  $\text{pH}$  von 8,5 bis 9,5, je nach Darstellungsweise des Adsorbens, relativer Menge des Adsorbens und Konzentration des Adsorbendum.

\* Zugleich 67. Mitteilung über Hydroxyde und Oxyhydrate; 73. Mitteilg. über aktive feste Stoffe s. diese Z. 1, 221 [1946].

<sup>1</sup> R. Willstätter, H. Kraut u. O. Erbacher, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2451 [1925].

<sup>2</sup> Über die Feinstruktur von amorphem  $\alpha$ -Gel vergl. S. Geiling u. R. Glocker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 269 [1943]. In der Zusammenfassung müssen dort die Worte „und  $\beta$ -Gel“ entfallen.

<sup>3</sup> Zur Darstellung vergl. die nachfolgende Mitteilung.

Diese sehr reinen Aluminiumhydroxyd-Präparate altern schnell über Böhmit zu Bayerit, am schnellsten das aus  $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$  hergestellte (gut durchgebildeter Bayerit schon nach 30 Stdn. bei Zimmertemperatur). Dabei verringern sich die alkalischen Eigenschaften der Oberfläche<sup>4</sup>. Die hydrolytisch adsorbierte Menge Elektrolyt nimmt sehr viel stärker ab als die insgesamt adsorbierte Menge.

## Löslichkeit

Die Löslichkeit von jungem, ganz elektrolytfreiem Aluminiumhydroxyd in Reinstwasser wurde untersucht, und zwar:

- a) Durch Ansäuern der vom Bodenkörper befreiten Lösung mit etwas Salzsäure, Eindampfen in der Platinschale auf ein kleines Volumen und colorimetrische Bestimmung des gelösten Aluminiums nach Th. Millner und F. Kunos<sup>5</sup> mit Eriochromcyanin unter Verwendung des lichtelektrischen Spektralphotometers nach G. Kortüm<sup>6</sup>.

- b) Durch Leitfähigkeitsmessungen.

Nach beiden Methoden ergab sich eine Löslichkeit von  $< 10^{-6}$  Mol/Liter bei 18° C. Diese Löslichkeit liegt eine Zehnerpotenz tiefer als die bisher in der Literatur angegebenen Werte.

## Verwendung zur Chromatographie

Vollkommen elektrolytfreies junges Aluminiumhydroxyd-Gel ist für die chromatographische Ad-

<sup>4</sup> R. Fricke u. E. v. Rennenkampff, Naturwiss. 24, 762 [1936]; s. a. G. F. Hüttig u. W. Neuschulz, Z. anorg. allg. Chem. 198, 219 [1931]; G. F. Hüttig u. A. Peter, Kolloid. Z. 54, 140 [1931].

<sup>5</sup> Z. analyt. Chem. 113, 102 [1938].

<sup>6</sup> Chem. Techn. 15, 167 [1942].

<sup>7</sup> Angew. Chem. 50, 551 [1937]; s. den Gegensatz unseres Befundes zu den Anschaulungen von G. M. Schwab, G. Siewert u. H. Jungnickel, Z. anorg. allg. Chem. 252, 321 [1943].



sorptionsanalyse von Schwermetallen nach G. M. Schwab und K. Jockers<sup>7</sup> ohne weiteres verwendbar.

### Stabilität des daraus gewonnenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Die aus den elektrolytfreien Präparaten durch Glühen hergestellten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sorten begannen sich

schon bei  $900^\circ\text{C}$  langsam in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  umzuwandeln, während nur wenig verunreinigte Präparate bei dieser Temperatur meist als  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  noch gut beständig sind.

Hrn. Prof. Dr. Dr. Fricke danke ich für die Anregung und die Hilfe bei der Durchführung obiger Untersuchungen.

## Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit

Von HANS SCHMÄH

(68. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über Hydroxyde und Oxyhydrate aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart)<sup>1</sup>

(Z. Naturforschg. 1, 323—324 [1946]; eingegangen am 21. Mai 1946)

**B**ayerit, das gegenüber Hydrargillit metastabile<sup>2</sup>  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ , gewinnt man einerseits durch Altern von amorphem  $\text{Al(OH)}_3$ <sup>3</sup> oder von Böhmit<sup>4</sup> unter Wasser<sup>5</sup>, das nicht im geringsten sauer sein darf<sup>6</sup>, oder unter Alkali<sup>7</sup>, andererseits bei geeignet geleiteter, d.h. nicht zu langsam vor sich gehender Hydrolyse von Alkali-Aluminat-Lösungen<sup>8</sup>.

Bayerit kristallisiert hexagonal<sup>9</sup>, Hydrargillit monoklin pseudo-hexagonal<sup>10</sup>. Zwischen beiden Kristallarten gibt es in ihrer Struktur noch ungeklärte Übergangsstufen, die man als Bayerit B<sup>8</sup>, C<sup>6</sup> usw. bezeichnet und die im Gegensatz zu Bayerit und Hydrargillit vielleicht keine definierten Modifikationen, sondern feste Lösungen oder ähnliches vorstellen<sup>6</sup>.

Die genannten Darstellungsarten des Bayerit sind entweder zeitraubend oder unsicher. Letzteres gilt insbesondere auch für die Gewinnung aus Aluminatlösung wegen der Gefahr der Bildung von Hydrargillit oder Bayerit B. Ein Verfahren, welches bequem und sicher über das sogenannte „Schuppen-Gel“ hinweg zu gut durchkristallisiertem Bayerit (A) führt, ist folgendes:

Aluminiumblech in Bandform (Merck) 99,99% wird in Stücke zerschnitten und durch Spülen mit

frisch destilliertem Aceton entfettet. Sodann werden die Stücke durch schnelles Eintauchen in 0,1-n.  $\text{HgCl}_2$ -Lösung leicht amalgamiert, anschließend sofort gründlich mit fettfreiem destilliertem Wasser gespült und danach mit Leitfähigkeitswasser übergossen. Nach Umschütteln wird das Leitfähigkeitswasser abgegossen und durch frisches ersetzt. Nachdem diese Operation noch zweimal wiederholt ist, wird ein Schliffstopfen und Steigrohr aufgesetzt, dessen oberes Ende mit einem Natronkalkrohr abgeschlossen ist.

Das Aluminiumblech reagiert langsam mit dem Wasser. Es bildet sich ein zunächst durch unzersetzte Aluminiumflitterchen gräulich gefärbtes Produkt, das aus kleinen durchscheinenden, schuppenförmigen Flöckchen besteht. Die völlige Auflösung des Bleches nimmt einige Tage in Anspruch. Die zunächst gräulich gefärbten Flocken verlieren dann schließlich ihre Farbe und werden rein weiß.

Das Präparat ist zunächst röntgenamorphes  $\alpha$ -Gel. Schon nach wenigen Stunden gehen die zu Anfang durchscheinenden Flöckchen in einen fein verteilten kreidigweißen Zustand über. Röntgenographisch handelt es sich um Alterung über eine kaum zu fassende  $\beta$ -Stufe zum  $\gamma$ -„Gel“ und darüber hinaus zu einem nach Ausweis der Röntgeno-

<sup>1</sup> 67. Mittlg. von H. Schmäh voranstehend.  
<sup>2</sup> R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 249 [1928]; R. Fricke u. B. Wullhorst, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 127 [1932]; R. Fricke u. H. Severin, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 287 [1932].

<sup>3</sup> Struktur siehe bei S. Geiling u. R. Glocker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 269 [1943].

<sup>4</sup> Vergl. Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1937, S. 60.

<sup>5</sup> J. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 205 [1925]; L. Havestadt u. R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 357 [1930].

<sup>6</sup> H. Kraut, E. Flake, W. Schmidt u. H. Volmer, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1357 [1942].

<sup>7</sup> R. Fricke u. K. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 269 [1933].

<sup>8</sup> R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 287 [1929].

<sup>9</sup> Bezugl. der Struktur vergl. V. Montoro, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **13**, 565 [1942]; Chem. Zbl. **1943** I, 1355.

<sup>10</sup> Struktur aufgeklärt von H. D. Megaw, Z. Kristallogr. **87**, 185 [1934].