

Über das kristallinische Tonerdehydrat v. Bonsdorff's.

VON R. FRICKE.

v. BONSDORFF machte 1833 die Beobachtung, daß aus mit frisch gefälltem Tonerdehydrat gesättigter Kalilauge bei längerem Stehen in verschlossener Flasche oder an der Luft Aluminiumhydroxyd ausfällt in einer Form, die nicht mehr gelatinös ist und zum Teil äußerlich dem in der Natur vorkommenden Gibbsit (Hydrargillit) ähnelt.¹⁾ Wie bei diesem entsprach die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Den Beweis der Identität beider vermochte v. BONSDORFF mit den damaligen Hilfsmitteln nicht zu erbringen, weil das künstlich gewonnene Material zu feinkristallin war, um eine kristallographische Untersuchung zuzulassen. Demzufolge behauptet er auch nicht, daß es mit Hydrargillit identisch sei.²⁾

Der Beweis, daß aus Alkalialuminatlösung langsam ausgefallenes Aluminiumhydroxyd mit Hydrargillit identisch ist, gelang erst FRICKE und WEVER auf röntgenographischem Wege durch Aufnahme der betreffenden Pulverdiagramme nach DEBYE-SCHERRER.³⁾ Dieser Befund wurde von anderen Forschern bestätigt.⁴⁾ Hydrargillit ergab sich nach verschiedenen Untersuchungsmethoden als die unter normalen Bedingungen stabilste Form des Tonerdehydrates, d. h. als diejenige Form, welcher andere Tonerdehydrate bei der Alterung zustreben.⁵⁾

Bei einer späteren röntgenographischen Untersuchung kristallisierter Hydroxyde zeigte sich aber, daß mit der Feststellung von FRICKE und WEVER, daß aus Alkalialuminatlösung langsam ausgefallenes, bzw. unter Kalilauge genügend lange gealtertes $\text{Al}(\text{OH})_3$

¹⁾ P. A. v. BONSDORFF, *Poggendorffs Ann.* 27 (1833), 275.

²⁾ Eine Ähnlichkeit mit Gibbsit bemerkte er auch nur an den durch Einwirkung der Luftkohlendensäure ausgefallenen Präparaten.

³⁾ R. FRICKE u. F. WEVER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 136 (1924), 321.

⁴⁾ J. BÖHM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 205, sowie ganz kürzlich W. BILTZ, K. MEISEL und G. A. LEHRER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 172 (1928), 304.

⁵⁾ R. FRICKE, *Z. Elektrochem.* 26 (1920), 141; R. FRICKE u. F. WEVER, l. c., G. F. HÜTTIG u. E. v. WITTGENSTEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 171 (1928), 323, W. BILTZ, K. MEISEL u. G. A. LEHRER, l. c. Vgl. dazu auch F. HABER, *Die Naturwissenschaften* 18 (1925), 1007.

die Struktur des Hydrargillit besitzt, noch nicht alles geklärt sein konnte: Eine Reihe von Präparaten „künstlichen Hydrargillites“, d. h. von aus Aluminatlösung gewonnenem Tonerdehydrat zeigten ein Röntgenogramm, das von dem des Hydrargillit stark abwich¹⁾ und identisch war mit einem Diagramm, welches als erster J. BÖHM von einem Tonerdehydrat erhalten hatte, das mit Ammoniak heiß aus AlCl_3 -Lösung gefällt und gut ausgewaschen worden war und sechs Monate bei Zimmertemperatur unter reinem Wasser gelegen hatte.²⁾ Die Zusammensetzung sowohl des Präparates von BÖHM, als auch unserer Präparate entsprach ziemlich genau der des Hydrargillites, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Auch waren unsere Präparate, ganz wie Hydrargillit, beständig gegen Erhitzen auf 100° an der Luft.

Da die von uns untersuchten Präparate schon viele Jahre in verschlossenem Gefäß aufbewahrt worden waren, vermuteten wir damals eine Umwandlung des künstlichen Hydrargillites in diese neue Form.

Die Einrichtung einer Röntgenanlage im Chemischen Institut der Universität Münster durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft im September 1927 versetzte mich endlich in die Lage, die betreffende Frage gründlicher anzufassen, als das vorher möglich war. Es wurden jetzt eine größere Zahl (etwa 90) von unter verschiedenen Bedingungen aus Alkalialuminatlösungen gewonnenen Tonerdehydraten röntgenographisch untersucht. Hierbei stellte sich folgendes heraus:

Fällt das Tonerdehydrat aus der Aluminatlösung relativ schnell, d. h. in Stunden oder wenigen Tagen aus, so erhält man keinen Hydrargillit, sondern die andere Form.

Geht dagegen die Ausscheidung genügend langsam vor sich, d. h. in Wochen, Monaten oder Jahren, so erhält man Hydrargillit.

Angeführt sei folgendes Beispiel: Eine konzentrierte Kalilauge (über 14-normal) wurde in der Wärme mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ gesättigt, vom Ungelösten abgegossen, danach verdünnt, bis sie an Alkali nur noch etwa 1,5-n war, und schnell durch Hartfilter filtriert. Beim Stehen in verschlossenem Gefäß schied die Lösung in rund einer Woche einen krustigen Niederschlag ab.

Nach Abgießen der Lösung vom Bodenkörper schied sie in weiteren drei Wochen einen pulvrigen Niederschlag ab.

¹⁾ R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIKS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **166** (1927), 253.

²⁾ J. BÖHM, l. c. S. 208.

Auch hiervon wurde die Lösung getrennt und weitere drei Jahre in verschlossenem Gefäß sich selbst überlassen. Hierbei schied sich weiteres Material ab, das sich unter dem Mikroskop als aus kurzen Stäbchen bestehend erwies.

Das in einer Woche ausgeschiedene Material ergab das Röntgenogramm der neuen Form, das in weiteren drei Wochen und das in drei Jahren ausgeschiedene dagegen das Röntgenogramm des Hydrargillits.

Derartige wurde etwa $\frac{1}{2}$ Dutzend mal beobachtet.

Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse bei der Ausfällung von Tonerdehydrat aus Aluminatlösungen durch CO_2 :

Leitet man CO_2 sehr schnell in verdünnte Aluminatlösung ein, so fällt das Aluminiumhydroxyd gallertig aus.

Leitet man langsam ein, so fällt es in sehr feinpulvriger Form. Der Niederschlag liefert das Debyogramm der neuen Modifikation.

Läßt man Kohlensäure ganz langsam einwirken, etwa indem man mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ gesättigte Lauge ohne zu verdünnen in offener Flasche an der Luft stehen läßt, so erhält man Hydrargillit.

Nach diesen Befunden erscheint es unbestimmt, ob v. BONSDORFF seinerzeit Hydrargillit oder die neue Form in Händen gehabt hat. Wenigstens gilt das für seine durch Hydrolyse erhaltenen Produkte.¹⁾ Es erscheint deshalb auch nicht ohne weiteres richtig, aus Aluminatlösung gewonnenes kristallinisches Tonerdehydrat als Hydrargillit nach BONSDORFF zu bezeichnen.

Vor allem aber geht aus obigem hervor, daß bei der Aufarbeitung des Bauxites zu reiner Tonerde auf alkalischem Wege nach K. J. BAYER²⁾ sicher kein Hydrargillit anfällt, sondern die neue Form, weil hier stets schnell gearbeitet wird.

Durch zwei besondere Versuche konnte ich feststellen, daß bei energischem Rühren aus zum Zweck der Hydrolyse nach BAYER stark verdünnten Aluminatlösungen selbst dann die neue Form ausfiel, wenn mit Hydrargillit angeimpft war.

Es sind in allerletzter Zeit zwei Arbeiten erschienen, welche sich mit der Wasserbindung in Tonerdehydraten befassen, nämlich die schon oben zitierten von G. F. HÜTTIG und E. v. WITTGENSTEIN und von W. BILTZ, K. MEISEL und G. A. LEHRER.

¹⁾ P. A. v. BONSDORFF, l. c. S. 275.

²⁾ Vgl. die Lehr- und Handbücher der Chemischen Technologie. Kurze Besprechung des Verfahrens und Literaturangaben auch bei R. FRICKE, Z. Elektrochem. 26 (1920), 131 u. 132.

Beide sind ebenfalls auf die neue Form gestoßen, haben sie aber auf anderen Wegen erhalten. BILTZ bezeichnet sie als Zwischenform¹⁾, HÜTTIG als das Isomere des Hydrargillit.²⁾

Vor allem wegen der großen Bedeutung dieser Form für die technische Bauxitaufarbeitung nach BAYER, die für die Zwecke der Aluminiumindustrie in größtem Maßstabe durchgeführt wird, erscheint es wohl angebracht, der neuen Modifikation einen eindeutigen Namen zu geben. Als besonders naheliegend möchte ich den Namen „Bayerit“ in Vorschlag bringen.

BILTZ sowohl, als auch HÜTTIG fassen auf Grund ihrer Versuche in Übereinstimmung mit HABER den Bayerit als metastabil gegenüber Hydrargillit auf. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen die von BÖHM³⁾ beobachtete Entstehungsweise (aus Bauxit), ferner die oben geschilderten Bildungsweisen von Bayerit und Hydrargillit.

Es ist außerdem sehr leicht, die Metastabilität des Bayerits auf einem direkten Wege zu zeigen: Schüttelt man Bayerit einige Wochen mit nicht zu verdünnter Lauge, so geht er spontan in Hydrargillit über.⁴⁾ Derartige Schüttelversuche wurden bei 30 und bei 60° ausgeführt.

Hierbei zeigte sich aber noch eine weitere bemerkenswerte Tatsache:

Bei Durchsicht der Röntgenogramme der Bayeritpräparate hatte sich herausgestellt, daß sie nicht alle identisch waren. Sie ließen sich vielmehr nach dem Intensitätsverhältnis zweier kräftiger Linien in zwei Gruppen einteilen. Die beiden Linien entsprechen den Glanzwinkeln $\vartheta = 18^\circ 30'$ und $20^\circ 19'$ (Cu-Strahlung).⁵⁾ Bei der einen Gruppe, die wir Gruppe *a* nennen wollen, war die Linie $20^\circ 19'$

1) W. BILTZ, K. MEISEL u. G. A. LEHRER, l. c. S. 308.

2) G. F. HÜTTIG u. E. v. WITTGENSTEIN, l. c. S. 335.

3) J. BÖHM, l. c.

4) Auf demselben Wege konnte ich nachweisen, daß nach F. HABER u. G. VAN OORDT [*Z. anorg. Chem.* 38 (1904), 377] durch Erhitzen mit NH_3 -Lösung gealtertes $\text{Be}(\text{OH})_2$, welches, wie wir früher nachwiesen (R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIJS, l. c. S. 248) ein gänzlich anderes Röntgenogramm ergibt, als durch Hydrolyse aus Alkaliberyllatlösung gewonnenes, gegenüber letzterem metastabil ist. Ausführliche Publikation erfolgt binnen kurzem in dieser Zeitschrift im Rahmen einer Untersuchung über das System $\text{BeO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$.

5) Diese beiden Winkelwerte wurden berechnet aus Aufnahmen, bei denen dem Präparat zwecks Festlegung des Kameraradius etwas NaCl beigemischt war.

wesentlich kräftiger als die andere¹⁾, bei der anderen Gruppe, die wir mit *b* bezeichnen wollen, waren beide Linien annähernd gleich stark.

Abgesehen von dem Intensitätsverhältnis dieser beiden Linien waren die Diagramme unterhalb $\vartheta =$ etwa 40° praktisch gleich. Nur bei vier von zwölf Aufnahmen des Bayerit *b* fand sich hier eine kräftige Linie an einer Stelle, wo bei Bayerit *a* und den anderen Aufnahmen von *b* nur eine schwache, bzw. in wenigen Fällen gar keine Linie vorhanden war.²⁾ Diese Linie fand sich auch auf einer Reihe von unschärferen Hydrargillitdiagrammen. Bei scharfen Hydrargillitdiagrammen liegt genau an derselben Stelle ein schmales Dublett zweier ziemlich kräftiger Linien.

Oberhalb $\vartheta =$ etwa 40° schienen die Diagramme nicht gleich zu sein. Doch war eine sichere Entscheidung schwer zu treffen, weil Linien oberhalb $\vartheta =$ etwa 40° bei den Diagrammen der Gruppe *b* entweder gar nicht mehr sichtbar oder aber größtenteils so wenig intensiv waren, daß sie eine sichere Ausmessung nicht gestatteten. Die Diagramme der Gruppe *a* zeigten auch oberhalb $\vartheta =$ etwa 40° meist noch gut vermeßbare Linien und waren überhaupt durchweg schärfer.

Es zeigte sich nun, daß die Präparate der Gruppe *b* wesentlich leichter in Hydrargillit übergangen, als die der Gruppe *a*. Während erstere nach zwei- bis dreiwöchigem Schütteln mit hochkonzentrierten Laugen³⁾ bei 60° stets und bei 30° fast stets in Hydrargillit umgewandelt waren, war das bei letzteren unter den gleichen Bedingungen meist nicht der Fall. Nur in zwei von zwölf Fällen war hier Umlagerung in Hydrargillit eingetreten (nach zweiwöchigem Schütteln bei 60°).

¹⁾ Dieses Intensitätsverhältnis findet sich auch auf den bei J. BÖHM, I. c., R. FRICKE, C. GOTTFRIED u. W. SKALIJS, I. c., sowie W. BLITZ, K. MEISEL u. G. A. LEHNER, I. c., publizierten Aufnahmen. Auch die nach Art des Bayerprozesses gewonnenen Präparate (vgl. oben) ergaben dieses Diagramm, ebenso durch einen langsamen CO_2 -Strom aus verdünnter Aluminatlösung gefällte.

²⁾ $\vartheta =$ etwa $23^\circ 30'$.

³⁾ Die Laugen (verwandt wurde Kali- und Natronlauge) wurden so hochkonzentriert gewählt, daß sie nach Sättigung mit der Tonerde noch acht- bis neunfach normal waren. In diesen Laugen hat $\text{Al}(\text{OH})_3$ eine beträchtliche Löslichkeit. Doch sind die Laugen noch nicht so hochkonzentriert, daß sich unter ihnen Aluminiumhydroxyd in Aluminat umwandelt. Näheres hierüber in einer binnen kurzem erscheinenden, zusammen mit F. JUCATIS ausgeführten Arbeit über das System Al_2O_3 - $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})$ - H_2O .

Auch Animpfen der Schüttelproben mit etwas Hydrargillit schien hier wenig zu helfen. Diese merkwürdige Beobachtung paßt offenbar zu dem oben beschriebenen Resultat der beiden Hydrolyseversuche nach BAYER nach vorherigem Animpfen mit Hydrargillit, wobei trotzdem Bayerit *a* gewonnen wurde.

Doch war bei den nicht umgewandelten Pulvern in einigen Fällen eine Annäherung an das Diagramm der Gruppe *b* zu beobachten, indem die zum Glanzwinkel $\vartheta = 18^\circ 30'$ gehörige Linie deutlich relativ kräftiger geworden war.

Nach diesem Befund scheint Gruppe *b* in der Stabilität dem Hydrargillit näher zu stehen, als Gruppe *a*.

Diese Ansicht wird zunächst gestützt durch die Röntgenogramme: Die Röntgendiagramme des Bayerits und Hydrargillits haben gewisse Linien (vor allem bei kleineren Glanzwinkeln) gemeinsam. Dies ist einer der Gründe, aus denen K. MEISEL die Diagramme des Bayerits als Zwischendiagramme bezeichnet.¹⁾ Zu diesen gemeinsamen Linien gehört auch die mit $\vartheta = 18^\circ 30'$, und zwar ist sie beim Hydrargillit stark vorhanden, also wie bei der Gruppe *b*. Auf sehr scharfen Aufnahmen des Hydrargillit erscheint diese Linie zu einem sehr schmalen Dublett aufgelöst.

Die zu $\vartheta = 20^\circ 19'$ gehörige Linie ist beim Hydrargillit verschwunden. Statt ihrer findet sich dort ein Dublett mittelstarker Linien mit den Glanzwinkeln $19^\circ 50'$ und $20^\circ 50'$.

Außerdem wird der unmittelbare Übergang von Bayerit *b* in Hydrargillit illustriert durch die oben erwähnten 4 Aufnahmen von Bayerit *b*, auf welchen schon eine dem Hydrargillit zugehörige kräftige Linie vorhanden war, die sonst auf Bayeritdiagrammen nicht vorkommt.

Fällt man ferner $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus einer verdünnten Aluminatlösung mit CO_2 in der Kälte in einem solchen Tempo, daß der entstehende Niederschlag eben gut vermeßbare, wenn auch noch schwache Interferenzen liefert, so erhält man stets das Diagramm von Bayerit *a*.

Weiter gelang es, die oben angegebene Reihenfolge der Stabilitäten auch an Hand der Löslichkeiten zu stützen:

¹⁾ K. MEISEL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 172 (1928), 306. Von den 1923 von WEVER aufgenommenen Präparaten (FRICKE und WEVER, l. c.) ist zum mindesten eines (Nr. 3) auch Bayerit gewesen. Das Diagramm war aber so schwach, daß es wegen des oben erwähnten gemeinsamen Auftretens einer Reihe starker Interferenzen bei Bayerit und Hydrargillit auch für identisch mit dem des Hydrargillit gehalten wurde.

Zu den Versuchen dienten je zwei bis drei verschiedene Herstellungen von Bayerit *a*, Bayerit *b* und von langsam entstandenem künstlichen Hydrargillit. Von diesen Präparaten wurden je 2 g¹⁾ mit 10 cm³ 3,75 n-Natronlauge bei 30° in Gefäßchen aus Jenaer Glas drei Tage lang geschüttelt. Nach dieser Zeit hatten sich gelöst in g Al₂O₃ pro 100 cm³ Lösung:

Von Bayerit *a*: 2,89, 2,98 und 2,61 g²⁾,

Von Bayerit *b*: 2,24, 2,64 und 2,64 g,

Von künstlichem Hydrargillit: 1,98 und 1,95 g.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß das Lösungsgleichgewicht der betreffenden Hydrargillitpräparate nach dreitägigem Schütteln vollkommen erreicht war.

Schließlich sei in diesem Zusammenhange noch erwähnt, daß im Falle der Ausscheidung aus ruhig stehenden Kalialuminatlösungen sich Bayerit *b* (ebenso wie künstlicher Hydrargillit) durchweg pulverig und meist aus den (nach dem zum Einleiten der Hydrolyse vorgenommenen Verdünnen) an Alkali konzentrierteren Lösungen (z. B. 6—7 n.) ausschied, Bayerit *a* dagegen in Form der bekannten krustigen Gebilde aus den an Alkali verdünnteren Lösungen (z. B. 1,5 n.).

Aus diesen Gründen wäre also Bayerit *b* als eine Art Zwischenstufe zwischen Bayerit *a* und Hydrargillit aufzufassen.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese Zwischenstufe Mischkristallcharakter besitzt, also nicht eine, sondern eine gewisse Skala von Zwischenstufen vorhanden ist. Für diese Auffassung spricht die oben erwähnte Identität einer Reihe von Netzebenenabständen bei Bayerit und Hydrargillit.³⁾ Auch würde die oben beschriebene auffallende Trägheit der Umwandlung von Bayerit in Hydrargillit gut dazu passen. Diese Trägheit ist um so auffallender, als die Löslichkeiten von Bayerit *a* und Hydrargillit in Lauge um merkliche Beträge auseinander liegen (vgl. oben).

Die Affinitäten der Wasserbindung des Bayerit und Hydrargillit liegen nach HÜTTIG und v. WITGENSTEIN sehr nahe beieinander.⁴⁾

¹⁾ Soweit die Präparate nicht an sich schon feinpulvrig waren, wurden sie in einer Achatreibschale vorher gut zerrieben.

²⁾ Das zu der letzten Löslichkeitszahl gehörige Präparat war nicht durch Hydrolyse aus Aluminatlösung entstanden, sondern mit Ammoniak aus AlCl₃-Lösung gefällt, kalt ausgewaschen und 5¹/₂ Monate mit 0,5 n-NaOH geschüttelt worden.

³⁾ Im Sinne H. G. GRIMM's.

⁴⁾ G. F. HÜTTIG u. E. v. WITGENSTEIN, l. c.

Nach dem Gesagten braucht wohl kaum noch besonders hervorgehoben zu werden, daß die von mir früher festgestellte Alterungsfähigkeit der kristallinischen Tonerde¹⁾, ferner auch die zuerst von ERICH MÜLLER nachgewiesene Inhomogenität von Präparaten kristallinischer Tonerde (Abhängigkeit der Löslichkeit von der Bodenkörpermenge)²⁾ aufs engste mit den oben beschriebenen Dingen zusammenhängt. Auf die Frage, wie weit das der Fall ist und wie weit doch noch Teilchengrößenunterschiede, unvollkommene Kristallisation usw. bei den Eigenschaften kristallinischen Tonerdehydrates eine Rolle mitspielen, werde ich in kurzem zurückkommen.

Zusammenfassung.

Das aus Alkalialuminatlösungen durch Hydrolyse oder langsame Einwirkung von CO₂ ausfallende kristallinische Tonerdehydrat v. BONSDORFFS ist nur dann Hydrargillit, wenn die Ausscheidung sehr langsam erfolgt. Andernfalls handelt es sich ebenfalls um eine kristallinische Tonerde von der Zusammensetzung Al₂O₃ · 3H₂O, doch besitzt diese eine andere Struktur. Ihr Röntgenogramm wurde zuerst von J. BÖHM an einem auf anderem Wege gewonnenen Präparate erhalten.

Da diese neue Form von kristallisiertem Al(OH)₃ bei der technischen Aufarbeitung des Bauxites auf reine Tonerde nach BAYER in großen Mengen anfällt, möchten wir für sie den Namen „Bayerit“ vorschlagen.

Bayerit ist metastabil gegenüber Hydrargillit.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche durch die Beschaffung einer Röntgenanlage für die Metallforschungsabteilung (R. SCHENCK) des Chemischen Institutes der Universität Münster i. W. die Durchführung vorstehender Untersuchung ermöglichte, möchte ich hierfür herzlichst danken!

Für die freundliche Überlassung der erforderlichen Röntgenfilme danke ich der I. G. Agfa, Wolfen (Kr. Bitterfeld), insbesondere Herrn Prof. J. EGGERT!

Ebenso danke ich meinem Mitarbeiter, Herrn F. JUCAITIS, welcher mich bei dem präparativen Teil vorstehender Untersuchung auf das tatkräftigste unterstützt hat!

¹⁾ R. FRICKE, *Z. Elektrochem.* 26 (1920), 141 ff.

²⁾ ERICH MÜLLER, *Z. physik. Chem.* 110 (1924), 378. Vgl. hierzu auch R. FRICKE, *Z. physik. Chem.* 113 (1924), 248.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität, den 20. Juli 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1928.