

CCA-27

546.621.33:541.18.04

Über einige Gesetzmässigkeiten im System Aluminatlauge — Äthanol. I. Bildung einer neuen Phase

H. Iveković und I. Bačić

*Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie,
Pharmazeutische Fakultät, Universität Zagreb, Zagreb, Kroatien, Jugoslavien*

Eingegangen am 3. August 1956

Es wurden einige Gesetzmässigkeiten aufgedeckt, welche die Konzentrationsverhältnisse von Al_2O_3 , Na_2O und Äthanol im Moment der Bildung einer vorübergehenden neuen Phase, die durch Zugabe von Äthanol zu Aluminatlaugen entsteht, beherrschen. Im selben Moment variiert die Verteilung des Wassers auf je ein Mol einer jeden gelösten Komponente in engen Grenzen. Es wird angenommen, dass die konzentrierten Aluminatlaugen teilweise höhere Hydroxokomplexe enthalten, die bei Verdünnung OH^- -Gruppen abspalten und in Tetrahydroxometaaluminate übergehen. Nach weiterer Abspaltung von OH^- übergehen die letzten teilweise in Polyaluminatate welche der Ausscheidung von Aluminiumoxydhydrat aus metastabilen Aluminatlaugen vorausgehen.

EINLEITUNG

Die durch Zugabe organischer Lösungsmittel bedingte Erniedrigung der Löslichkeit von Salzen in wässrigen Lösungen ist sehr oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Es handelte sich dabei um Systeme, die entweder durch Lösung der Salze in gemischten Lösungsmitteln erhalten wurden oder aber um solche, bei welchen umgekehrt die Löslichkeit des organischen Lösungsmittels in Salzlösungen bestimmter Konzentrationen zu erforschen war. Die zweitgenannte Variante wurde mehrfach zur Bestimmung der Konzentration der gelösten Stoffe herangezogen, wobei in der Regel die Konzentrationsverhältnisse eines einzelnen gelösten Stoffes und des organischen Lösungsmittels (sehr oft Äthanol) im Moment der Bildung der neuen Phase zu bestimmen waren. Es schien deshalb vom theoretischen und analytischen Standpunkt aus erforschungswert, die Gesetzmässigkeiten in System Aluminatlauge-Äthanol zu untersuchen, da hier, erstens, zwei feste Stoffe gelöst sind, und zweitens, die Löslichkeit einer Komponente (Al_2O_3) von der Konzentration der anderen (Na_2O) abhängt.

DIE VERSUCHSMETHODE

Es wurde volumetrisch diejenige Menge Äthanol bestimmt, die eben notwendig ist, um in einer bestimmten Menge Aluminatlauge die Bildung einer neuen Phase zu verursachen. Die titrierte Aluminatlauge befand sich in einem Becherglas von 100 ml Inhalt, welches in einem Wasserthermostat auf einer Temperatur von $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Die Titration wurde unter kräftigem Rühren ausgeführt. Als Indikator für die erste Löslichkeitsüberschreitung diente die erste ganz schwache Trübung der Probe, die von Dauer etwa einer Minute war. Es handelte

sich also um ein vorübergehendes Auftreten einer neuen Phase. Bei längerem Rühren verschwindet nämlich die erste Trübung und tritt erst bei weiterer Zugabe von Äthanol wieder auf.

Die Aluminatlagen haben wir durch Auflösen von Reinaluminium (99,97%)* in NaOH-Lösung erhalten, die sich in einem mit einem Uhrglas bedeckten Nickeltiegel befand. Die auf diese Weise hergestellten Aluminatlagen hatten eine etwas höhere Konzentration und wurden durch Verdünnen auf die gewünschte Konzentration gebracht. Um vollkommen klare Lösungen zu erhalten, wurden die Spuren von Eisen durch Filtration der noch warmen Laugen durch einen Sinterglasfilter (Schott-Jena G. 4) entfernt. Silicium konnte in Aluminatlagen nicht nachgewiesen werden. Das Natriumhydroxyd sowie der absolute Äthanol waren chemisch rein. Das zur Herstellung der Lösungen verwandte redestillierte Wasser wurde zwecks Entfernung des gelösten Kohlendioxids vor seiner Verwendung ausgekocht. Die Bestimmung der Al_2O_3 -Konzentration wurde gravimetrisch, der Na_2O -Konzentration volumetrisch in bekannter Weise ausgeführt.

Die Konzentrationen der untersuchten Aluminatlagen lagen bei unseren Versuchen zwischen 0,332 und 1,308 M Al_2O_3 und zwischen 0,509 und 2,693 M Na_2O pro Liter mit einem kaustischen Modul ($\alpha = M \text{Na}_2\text{O}/M \text{Al}_2\text{O}_3$) von 1,33 bis 2,33. Die bis zur Bildung der ersten Trübung angewandten Mengen Äthanol lagen zwischen 2,44 und 20,42 Molen auf 1000 ml Aluminatlauge.

Die Versuche wurden mit 13 verschiedenen Stamm-Aluminatlagen ausgeführt, von denen in den Diagrammen nur diejenigen mit grösseren Konzentrationsunterschieden angeführt sind, deren Linien nicht zu nahe beieinander liegen. Von jeder Stamm-Lauge wurden noch 3 bis 7 verdünntere Laugen hergestellt (in Ganzem 71 Lösungen) und ebenfalls auf die beschriebene Weise mit Äthanol titriert. Bei allen Versuchen wurden für eine Titration 25 ml Aluminatlauge verwendet.

KONZENTRATIONSVERHÄLTNISSE

In Abb. 1. sind als Abszissen die molaren Konzentrationen an Na_2O in der Aluminatlauge aufgetragen, und als Ordinaten die Kehrwerte der Anzahl Mole Äthanol, die zu 1000 ml der betreffenden Aluminatlauge zugegeben werden

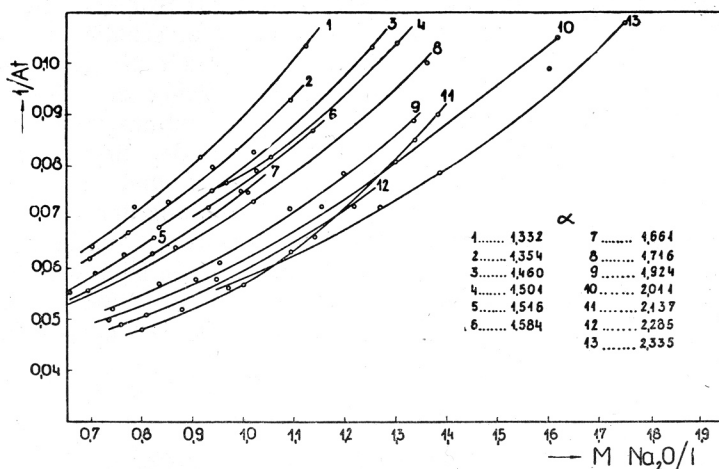


Abb. 1. Die Beziehungen zwischen $[\text{Na}_2\text{O}]$ und den »provisorischen Sättigungswerten« Ät (in M/l).

Sl. 1. Odnos koncentracija Na_2O i »vrijednosti provizornog zasićenja« Ät (u M/l).

* Wir danken der Firma Export-Contor Dr. F. Martin, Nürnberg, für die Überlassung von reinstem Aluminium.

müssen, damit sich die neue Phase eben zu bilden beginnt. Die auf diese Weise erhaltenen Äthanolmengen werden wir im Folgenden die »provisorischen Sättigungswerte« nennen, denn das sind jene Mengen Äthanol, welche die betreffende Aluminatlauge provisorisch (d. h. unter Bildung einer etwa eine Minute dauernden Trübung) maximal aufnehmen kann. Aus einem analogen Diagramm, in dem die Werte für $M \text{ Al}_2\text{O}_3/l$ als Abszisse aufgetragen sind (Abb. 2.), ist ersichtlich, dass die Kehrwerte der »provisorischen Sättigungs-

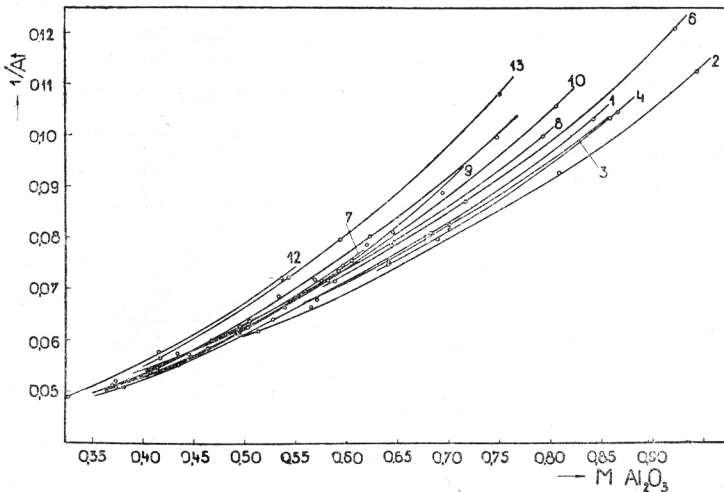


Abb. 2. Die Beziehungen zwischen $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ und den »provisorischen Sättigungswerten« Ät (in M/l).

Sl. 2. Odnos koncentracija Al_2O_3 i »vrijednosti provizornog zasićenja« Ät (u M/l).

werte« an Äthanol in grösserem Masse von der $\text{Al}_2\text{-O}_3$ -Konzentration, als von der Na_2O -Konzentration abhängen. In Abb. 1. liegen die Punkte, welche sich auf die Verdünnungen dergleichen Grund-Aluminatlauge beziehen, auf Geraden oder sehr flach verlaufenden Kurven, welche von der Abszissenachse umso mehr entfernt sind, je höher die Na_2O -Konzentration und je kleiner der kaustische Modul ist. Infolgedessen gilt die Beziehung:

$$\frac{1}{\text{Ät}} = \frac{k \cdot [\text{Na}_2\text{O}]}{\alpha^n} \tag{1}$$

aus welcher folgt

$$n = \frac{\log k + \log [\text{Na}_2\text{O}] + \log \text{Ät}}{\log \alpha} \tag{2}$$

Durch Kombination vieler Gleichungen vom Typus (2) wurden die Mittelwerte $n = 0.755$ und $k = 0.1095$ errechnet.

Folglich ergibt der Ausdruck (1)

$$\alpha^n = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]^n}{[\text{Al}_2\text{O}_3]^n} = k \cdot [\text{Na}_2\text{O}] \cdot \text{Ät} \tag{1a}$$

nach $\dot{A}t$ aufgelöst:

$$\begin{aligned} \dot{A}t &= \frac{[\text{Na}_2\text{O}]^n}{k \cdot [\text{Na}_2\text{O}] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]^n} = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]^{-0.245}}{0.1095 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]^{0.755}} = \\ &= \frac{9.18}{[\text{Na}_2\text{O}]^{0.245} \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]^{0.755}} = \frac{9.18 \cdot \alpha^{0.755}}{[\text{Na}_2\text{O}]} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{resp. } \log \dot{A}t = 0.9628 - 0.245 \cdot \log [\text{Na}_2\text{O}] - 0.755 \cdot \log [\text{Al}_2\text{O}_3] \quad (3a)$$

Gleichung (3) formuliert das Gesetz der Bildung der neuen Phase im System H_2O -Äthanol- Na_2O - Al_2O_3 bei 30°C unter den Bedingungen unserer Versuche. Wenn man von Aluminatlaugen der höchsten von uns angewandten

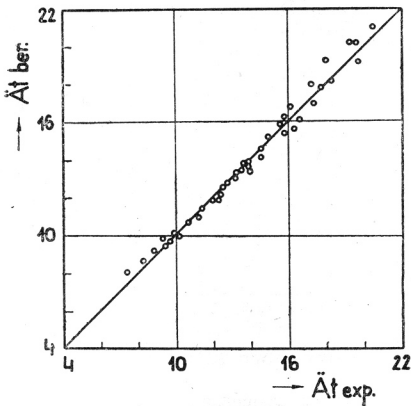


Abb. 3.

Abb. 3. Die Beziehungen zwischen den experimentell bestimmten Werten ($\dot{A}t_{\text{exp}}$) und den nach Gl. (3) berechneten ($\dot{A}t_{\text{ber}}$) »provisorischen Sättigungswerten«.

Sl. 3. Odnos pokusom određenih ($\dot{A}t_{\text{exp}}$) i prema jedn. (3) izračunatih ($\dot{A}t_{\text{ber}}$) »vrijednosti provizornog zasićenja«.

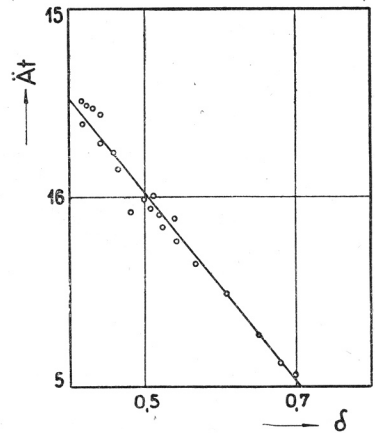


Abb. 4.

Abb. 4. Die Beziehungen zwischen $\dot{A}t$ und δ (bei höheren Konzentrationen)

Sl. 4. Odnos $\dot{A}t$ i δ (kod viših koncentracija).

Konzentranten absieht, kann mittels Gleichung (3) die zur Erzielung der vorübergehenden Sättigung notwendige Äthanolmenge errechnet werden und zwar mit einem Fehler, der $\pm 3\%$ selten überschreitet, wie das in Abb. 3. dargestellt ist. — In einigen folgenden Arbeiten werden wir die Anwendung der Gleichung (3) auf Systeme gesättigter Salzlösungen in gemischten Lösungsmitteln noch näher behandeln.

Wie oben angedeutet, ist Gleichung (3) für die höchsten von uns untersuchten Konzentrationen, bei denen Abweichungen von mehr als 3% auftreten, weniger geeignet. Für solche Lösungen gibt nach unseren Untersuchungen folgende Gleichung bessere Resultate:

$$\dot{A}t = i \cdot \frac{[\text{Na}_2\text{O}] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]} + j = i \cdot \delta + j \quad (4)$$

in welcher $i = -48.5$ und $j = 33.5$ — Abb. 4 zeigt, dass Gleichung (4) bei Aluminatlaugen mit $\delta > 4.2$ gut anwendbar ist. Die Fehler bei Anwendung dieser Gleichung betragen in diesem Gebiete bis 3%, bei geringeren Konzentrationen werden sie grösser. Die Grösse dieser Fehler, sowie derjenigen, die durch Anwendung der Gleichung (3) erhalten werden, ist durch die Bestimmungsmethode selbst verursacht.

Die Ergebnisse unserer Versuche haben wir weiter auch auf folgende Weise dargestellt:

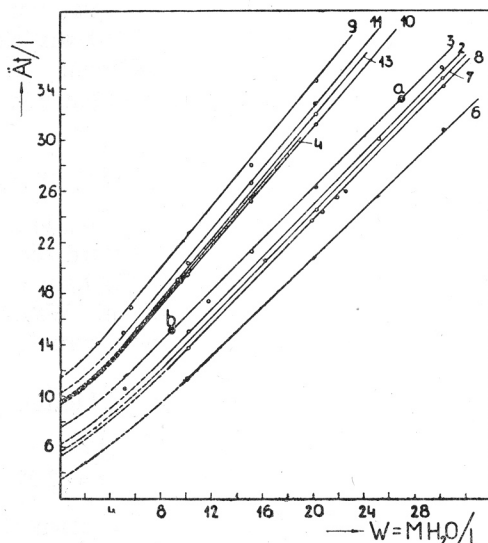


Abb. 5. Die Abhängigkeit des Wertes $\dot{A}t$ von der Menge des zugegebenen Wassers W (in M/l).
Sl. 5. Ovisnost $\dot{A}t$ o količini dodane vode W (u M/l).

Auf der Abszissenachse haben wir diejenige Anzahl Mole H_2O (W) angegeben, die zu je 25 ml (= 1.37 $M H_2O$) einer Stammlauge zugesetzt werden müssen, um eine entsprechende verdünnte Lauge zu erhalten. Auf der Ordinatenachse haben wir die entsprechenden Werte der »provisorischen (vorübergehenden) Sättigung« angeführt.

Alle Konzentrationen beziehen sich dabei auf 1000 ml Aluminatlauge. — Aus Abb. 5. ist zu ersehen, dass der Äthanolverbrauch bei einer gegebenen Lauge der zugesetzten Menge Wasser (W) proportional ist. Die erhaltenen Isothermen sind denjenigen analog, die Spiridonova¹ mit Natriumsulfat, -karbonat und -thiosulfatlösungen bei Titration mit Äthanol erhalten hat. Von der linearen Abhängigkeit weichen nur die Aluminatlaugen sehr hoher Konzentrationen ab.

Durch Titration von mindestens zwei Laugen, die durch verschieden starke Verdünnung derselben Stamm-Aluminatlauge erhalten sind, können die Parameter der Gleichung

$$\dot{A}t = m \cdot W + n \quad (5)$$

für die gegebene Aluminatlaugung bestimmt werden, wobei $n = \frac{\dot{A}t_b - \dot{A}t_a}{W_b - W_a}$. Auf die Bedeutung der Gleichung (5) werden wir noch später zurückkommen.

ÜBER DIE VERTEILUNG DES WASSERS AUF DIE KOMPONENTEN DER ÄTHANOL-ALUMINATLAUGUNG

Wir gingen von der Voraussetzung aus, dass im Moment der »provisorischen Sättigung« die gesammte Wassermenge auf das Aluminat-Ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, das Na^+ -Ion, das freie OH^- -Ion und das Äthanol verteilt ist. Unter der Annahme, in der Lösung sei vorwiegend Metaaluminat vorhanden, lässt sich die Konzentration des OH^- -Ions durch $[\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ausdrücken.

Gemäss dieser Voraussetzung müsste im Moment des Entstehens der neuen Phase folgende Beziehung zwischen den Mengen der gelösten Bestandteile und des Wassers bestehen:

$$x \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3] + y \cdot [\text{Na}_2\text{O}] + w \cdot \{[\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]\} + z \cdot \dot{A}t = 55.50 = L \quad (6)$$

wo x , y und w die Anzahl Mole H_2O sind, welche von je zwei Gramm-Ionen $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, Na^+ bzw. OH^- gebunden werden. Mit z wird die Anzahl Mole H_2O bezeichnet, die an 1 Mole Äthanol gebunden sind. Wir haben angenommen, dass bei allen diesen Aluminatlaugen die Gesamtmenge Wasser $1000 : 18.02 = 55.50$ M H_2O beträgt, was zwar nur angenähert zutrifft, aber für unsere Zwecke genügend genau ist.

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate erhielten wir aus 71 Gleichungen von Typus (6) folgende Zahlen:

$$x = 33.67 \quad y = 1.76 \quad w = 4.58 \quad z = 2.22 \quad (7)$$

Da in $2 \text{Al}(\text{OH})_4^- \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und in $2 \text{OH}^- \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ enthalten sind, scheint es als ob in den von uns untersuchten Aluminatlaugen — bei 30°C und im Moment wenn die »provisorische Sättigung« erreicht ist — im Durchschnitt von je einem Mol-Ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ $16.8 - 2.0 = 14.8$, einem Mol-Ion Na^+ 0.8 , einem Mol-Ion OH^- $2.3 - 0.5 = 1.8$ und von einem Mol Äthanol 2.2 Mol H_2O beansprucht werden.

Führen wir die gleiche Rechnung durch, aber nur auf Grund der Konzentrationen von Na_2O , Al_2O_3 und Äthanol, erhalten wir

$$x' \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + y' \cdot \text{Na}_2\text{O} + z' \cdot \dot{A}t = 55.50 = L \quad (8)$$

bzw. $x' = 29.08 \quad y' = 6.25 \quad z' = 2.22.$

Al_2O_3 repräsentiert hier $2 \text{Al}(\text{OH})_3$, in Übereinstimmung mit der Rechnung: $2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 2 \text{OH}^- = 2 \text{Al}(\text{OH})_4^-$, bzw. $x' + w = 33.66 = x$. — Analogerweise repräsentiert hier Na_2O 2NaOH : $y + w = 6.25 = y'$. — Von je einem Mol $\text{Al}(\text{OH})_3$ wären demnach $14.5 - 1.3 = 13.2$ Mole H_2O und von je 1 Mol NaOH $3.1 - 0.5 = 2.6$ Mole H_2O in Anspruch genommen. Für das Äthanol bleibt die pro Mol beanspruchte Molmenge H_2O in beiden Fällen die gleiche: $z = z' = 2.22$.

x , y , z , x' , y' und z' wären demnach die minimalen Molzahlen Wasser die dem betreffenden Bestandteil zur Verfügung stehen müssen, damit unter den Bedingungen unserer Versuche das System in einer Phase erhalten bleibt. Die Ausdrücke (6) und (8) gelten unter Vorausstzung, dass die neue Phase erst

dann gebildet wird, wenn die gesamte Wassermenge an die Bestandteile verteilt ist und in der Lösung sich kein »freies« Wasser mehr befindet.

Eine Bestätigung dafür, dass die obigen Auffassungen die Beziehungen in der Lösung ziemlich gut wiedergeben, erhält man aus der Abb. 6, in der auf

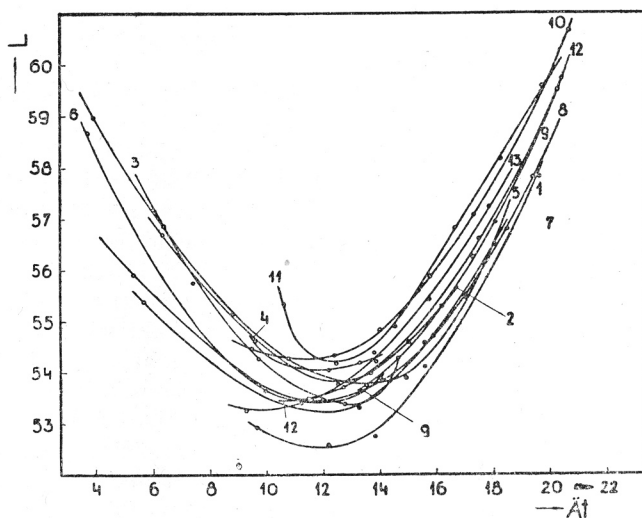


Abb. 6. Die Beziehungen zwischen $\check{A}t$ und den nach Gl. (8) berechneten Werten für L .
Sl. 6. Odnos $\check{A}t$ i vrijednosti L izračunatoj prema jedn. (8).

der Ordinatenaxe die berechneten Werte von L und auf der Abszissenaxe diejenigen von $\check{A}t$ aufgetragen sind. Trotz der bedeutenden Variationen in den Konzentrationen des Al_2O_3 , Na_2O und des Äthanols, weichen die Werte von L nur um höchstens etwa $\pm 5\%$ vom Werte 55.50 ab, wenn man die äusserst hohen und äusserst niedrigen Konzentrationen ausser Betracht lässt.

Die Anzahl Mole Wasser ($L_{\check{A}t}$) welche von je einem Mol Äthanol bei der Bildung der neuen Phase durchschnittlich beansprucht werden, kann auch auf Grund der in Abb. 5. enthaltenen Daten bestimmt werden (s. Punkte a und b). Man erhält sie nämlich, wenn man die Differenz der für zwei verschiedene Verdünnungen derselben Aluminatlauge zugefügten Wassermengen (in Molen ausgedrückt), $n_{\Delta} = n_a - n_b$, mit der Differenz $\check{A}t_{\Delta} = \check{A}t_a - \check{A}t_b$ (in Molen ausgedrückt) dividiert:

$$L_{\check{A}t} = \frac{n_{\Delta}}{\check{A}t_{\Delta}} = \operatorname{tg} \beta \quad (9)$$

wo β den Winkel bedeutet, den die Geraden in der Abb. 5. mit der Abszissenaxe einschliessen.

Die auf diese Weise errechneten Werte von $L_{\check{A}t}$ ergeben im Mittel den Wert $L_{\check{A}t} = 1.19$ während mit der Methode der kleinsten Quadrate der Wert 2.22 erhalten wurde. In Anbetracht der Tatsache, dass diese beiden Werte auf ganz verschiedenen Wegen erhalten wurden, muss man ihre Übereinstimmung als Bestätigung unserer in den Ausdrücken (6) bzw. (8) enthaltenen Voraussetzung ansehen.

Achumov² nimmt mit Mendeljejev an, dass in reinem Wasser die Hydrate Ät. H₂O, Ät. 3 H₂O und Ät. 12 H₂O bestehen, je nach der Konzentration des Äthanol. Der von uns erhaltene Mittelwert 2.22 liegt zwischen dem Mono- und Trihydrat, so dass es sich vielleicht um einen Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Hydraten handeln würde:



der durch die Konzentration der Komponenten der Äthanol-Aluminatlauge bestimmt wäre.

Was die Mole Wasser anbetrifft, die unter den gleichen Bedingungen von je 1 Mol NaOH beansprucht werden (im Mittel 2.63), soll bemerkt werden, dass in einer gesättigten reinen NaOH-Lösung³, die bei 30°C 1190 g = 29.75 Mol NaOH auf 1000 g H₂O enthält, (also das 15 bis 20-fache der in unseren Lösungen enthaltenen Menge!) diese Anzahl noch immer 55.50 : 29.75 = 1.86 beträgt, also 71% vom Werte, den wir angegeben haben. Hätten wir die Titrations bis zur endgültigen Sättigung durchgeführt (was praktisch nicht ausführbar ist), so hätten wir für η einen etwas kleineren Wert erhalten und die Differenz zwischen den beiden Werten 1.86 und 2.62 wäre ebenfalls kleiner.

Betrachten wir den analogen Wert beim Aluminat-Ion, so ist es nicht uninteressant zu erwähnen, dass nach Bode⁴ die hydratisierten Aluminat- und Lithium-Ionen etwa dieselbe Grösse besitzen. Nach Remy⁵ ist das Lithium-Ion in 1 N Lösungen mit 12 Molekeln H₂O hydratisiert. Für das Aluminat-Ion haben wir nach (7) gefunden, dass es durchschnittlich 14.8 Molekeln H₂O in Anspruch nimmt. Bei Titrations bis zur endgültigen Sättigung hätten wir für x auch kleinere Werte erhalten und man könnte daraus den Schluss ziehen, dass die beiden Werte 12.0 und 14.8 einander entsprechen. Man kann jedenfalls annehmen, dass das Aluminat-Ion einer starken Hydratation unterliegt, was wir auch einmal früher betont haben⁶. Diese Hydratation ist wahrscheinlich eine der Ursachen der sehr langsamen Aluminiumoxydhydratausscheidung aus übersättigten Aluminatlaugen.

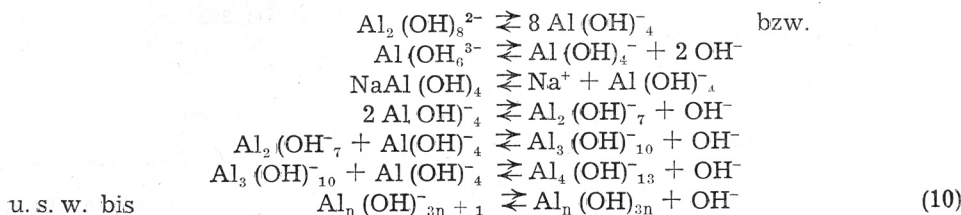
ÜBER DIE STRUKTURÄNDERUNG DER ALUMINATLAUGEN DURCH VERDÜNNEN UND VOR DER AUSSCHIEDUNG VON ALUMINIUMOXYDHYDRAT

Die erste Trübung, die bei unseren Versuchen die Rolle eines Indikators spielte, verschwindet langsam bei längerem Rühren, sofort aber bei Zugabe eines Tropfens Wasser. Es handelt sich demnach höchstwahrscheinlich um ausgeschiedenes Natriumaluminat. Wenn man der Lösung, die nach längerem Rühren wieder klar geworden ist, nochmals Äthanol zugibt und das Auflösen durch Rühren und die Bildung einer Trübung mit Äthanol mehrere Male wiederholt, so bekommt man immer schwerer und schwerer lösliche Trübungen, bis endlich ein Niederschlag von Aluminiumoxyhydrat entstanden ist.

Diese immer kleiner werdende Löslichkeit der Trübungen ist einerseits von der Konzentration des Äthanol abhängig, andererseits aber ist sie eine Funktion der Zeit. Je älter die Trübungen sind, desto schwerer sind sie löslich.

Auf Grund dieser Beobachtung sowie auf Grund der Versuche über die Viskosität der metastabilen Aluminatlaugen, die von Iveković, Vrbaški und Pavlović⁷ ausgeführt wurden, stellen wir uns die Prozesse der Strukturänderung der Aluminatlaugen, die sich beim Verdünnen der konzentrierten

Aluminatlaugen sowie auch unmittelbar vor der Ausscheidung von Aluminiumoxydhydrat abspielen, folgenderweise vor:



d. h. bis $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Niederschlag von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliegt. Dabei soll noch einmal betont werden, dass sich diese Prozesse in klarer Lösung — wie dies auch aus der kleinen Änderung von L hervorgeht — nur in einem kleinen Masse abspielen. $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ macht dementsprechend in Aluminatlaugen den weit überwiegenden Anteil aus.

Die Konzentrationen der einzelnen oben angeführten Ionen hängen einerseits von der Na_2O - und Al_2O_3 -Konzentration und andererseits vom kaustischen Modul $M \text{Na}_2\text{O}/M \text{Al}_2\text{O}_3$ ab. Bei sehr konzentrierten Aluminatlaugen mit hohem kaustischen Modul werden die Gleichgewichte mehr zur Steite der Hydroxokomplexe verschoben, während bei niedrigen Konzentrationen und bei kleinem Modul Polyaluminat auftreten. Nach Jahr und Plaetschke⁸ bestehen in Natriumaluminatlösungen Anionen verschiedener Molekulargrößen nebeneinander und wie oben erwähnt, in Konzentrationsverhältnissen die bei gleicher $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ von $[\text{Na}_2\text{O}]$ abhängen.

Die oben angeführten Ionen (10) wurden schon von anderen Autoren besprochen: Das $\text{Al}_2(\text{OH})_8^{2-}$ -Ion erwähnt Brintziger⁹ als ein mittels Dialysmessungen berechnetes Komplex. — $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ entspricht der Verbindung, die Jucaitis¹⁰ als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus Aluminatlaugen mit sehr hohem kaustischen Modul erhalten hat. — $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ wurde von Heyrowsky¹¹ und Heyrowsky, Kadlickova und Stocklasova¹² bewiesen. Es entspricht auch der von Fricke und Jucaitis¹³ in Form von $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ aus Aluminatlaugen, die eine Konzentration an $\text{Na}_2\text{O} > 22\%$ gehabt haben, isolierten Substanz. Brosset¹⁴ und Brosset, Biedermann und Sillen¹⁵ haben sie als Hauptbestandteil von Aluminatlaugen bewiesen. Jahr und Plaetschke⁸ geben ihm die Formel eines Diaquokomplexes $\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$. — $\text{Al}_2(\text{OH})_7^-$ konnte von Prociv¹⁶ bei Lithiumsalz nachgewiesen werden. Bei Jahr und Plaetschke (l. c.) finden wir es unter der Formel $[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3 \text{Al}(\text{OH}) \text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. — Die Existenz von $\text{Al}_3(\text{OH})_{10}^-$ hat Brosset¹⁴ in Aluminatlaugen mit kleinem Überschuss von Natriumhydroxyd berechnet. — Das $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}^- = n \text{H}_3\text{AlO}_3 = n \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ fällt schliesslich aus metastabilen Aluminatlaugen, spontan oder durch Impfen, als Hydrargillit bzw. — nach weiteren Entwässern — als Bayerit aus.

LITERATUR

1. S. I. Spiridonova, *Žur. Priklad. Him.* 22 (1949) 1284.
2. E. I. Achumov, *Žur. Obščoj Him.* 9 (1939) 1220.
3. Ch. D. Hodgman, *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleveland, Ohio 1939. S. 932.
4. H. Bode, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 269 (1925) 44.
5. H. Remy, *Lehrb. anorg. Chemie*, Leipzig 1943. Bd. I. S. 75.

6. H. Iveković und I. Bačić, *Chem. Ztg* **55** (1954) 255.
7. H. Iveković, T. Vrbaški und D. Pavlović, *Croat. Chem. Acta* **28** (1956) 41.
8. K. F. Jahr und H. Plaetschke, *Naturwiss.* **38** (1951) 302.
9. H. Brintziger, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **256** (1948) 98.
10. Z. Jucaitis, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **220** (1934) 257.
11. J. Heyrowsky, *J. Chem. Soc.* **117** (1920) 1023.
12. J. Heyrowsky, H. Kadlcova und K. Stoklasova, *Bull. intern. academie d. sci. Bohême* 1921.
13. R. Fricke und Z. Jucaitis, *Z. anor. u. allgem. Chem.* **191** (1930) 129.
14. C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **6** (1952) 910.
15. C. Brosset, G. Biedermann und L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1917.
16. D. Prociy, *Collection trav. chim. tshèques.* **1** (1929) 16.

IZVOD

O nekim zakonitostima u sistemu aluminatna lužina — etanol I. Stvaranje nove faze

H. Iveković i I. Bačić

Aluminatne lužine titrirane su etanolom do pojave prvog prolaznog turbiditeta. Dane su jednadžbe, koje izražavaju odnose koncentracija sastojina u sistemu aluminatna lužina — etanol u času stvaranja nove faze. — Koncentracije ispitivanih otopina kretale su se između 0.332 do 1.308 M Al_2O_3 te 0.509 do 2.693 M Na_2O na litru, s kaustičkim modulom između 1.33 do 2.33. Količine etanola bile su u granicama od 2.44 do 20.48 M/l. Ukupno je ispitana 71 lužina, pri temperaturi od 30°C.

Podjela vode na pojedine sastojine u otopini variira u času stvaranja nove faze u malim količinama; za 1 mol $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ nađeno je da pod danim uvjetima okupira prosječno 14.8 mola H_2O . Analogno 1 gram-ion Na^+ okupira 0.8, 1 mol-ion OH^- 1.8, a 1 mol etanola 2.22 mola H_2O .

Pretpostavlja se, da koncentrirane aluminatne lužine sadrže pored tetrahidroksosaluminata još i više hidroksokomplekse. Razređivanjem prelaze viši hidroksokompleksi u niže, a tetrahidroksosaluminati u polialuminate, koji prethode izlučivanju hidrargilita, odn. bömita iz metastabilnih otopina. Koncentracije pojedinih iona ovise o koncentracijama Al_2O_3 i Na_2O te o kaustičkom modulu.

ZAVOD ZA ANORGANSKU, ANALITIČKU I FIZIKALNU KEMIJU,
FARMACEUTSKI FAKULTET, ZAGREB

Primljeno 3. kolovoza 1956.