

Über Aluminiumhydroxyde und ihre Entwässerungsprodukte

Von Prof. Dr. O. GLEMSEER und cand. chem. G. RIECK
Aus dem Anorganisch-chemischen Institut
der Universität Göttingen

Zahlreiche Voröffentlichungen über Aluminiumhydroxyde und ihre Entwässerungsprodukte¹⁾ zeigen das große Interesse an diesem Arbeitsgebiet. Wir berichten im folgenden kurz über unsere Versuche mit den Hydroxyden Hydrargillit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), Bayerit ($\gamma'\text{-Al(OH)}_3$) und Böhmit ($\gamma\text{-AlOOH}$) sowie die Phasen, die bei deren thermischer Zersetzung auftreten. Die verwendeten Ausgangshydroxyde waren, wie die analytische Untersuchung ergab, sehr rein.

Zur Charakterisierung der Präparate wurden nachstehende Methoden herangezogen: a) Abbau der Hydroxyde durch fortlaufende Erhitzung in der Thermowaage; b) Abbau der mit Radiotorium indizierten Hydroxyde (Emaniermethode nach Otto Hahn²⁾) und fortlaufende Registrierung der entstandenen Thorium-Emanation durch eine Zählrohrapparatur mit Schreibeinrichtung. Diese Methode war vorteilhaft, da alle Gitterumwandlungen sich in der Emanationsabgabe bemerkbar machen. c) Debye-Schereraufnahmen der auf Raumtemperatur abgeschreckten Proben und entspr. Hochtemperaturaufnahmen. d) Messung der Ultrarotabsorptionsspektren. Mit diesen kann man die einzelnen Aluminiumhydroxyde unterscheiden, wie auch Frederickson jr.³⁾ angegeben hat. Außerdem zeigen manche Aluminiumoxyde charakteristische Absorptionsbanden im Bereich von etwa 10 bis 14 μ , die eine Kennzeichnung der Präparate erlauben.

Die Auswertung der Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsverfahren gibt Bild 1 (s. unten) wieder. Das erste aus Hydrargillit entstandene Oxyd bezeichnen wir als $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$, da offensichtlich eine einheitliche Phase vorliegt. Da bei der Zersetzung von Bayerit wie Hydrargillit als erstes Abbauprodukt nicht nur Böhmit⁴⁾ entsteht, ist dessen Darstellung auf diesem Wege nicht ratsam. Vielleicht ist dies, neben der Verwendung nicht reiner Ausgangs-hydroxyde, mit ein Grund, weshalb in der Literatur teilweise voneinander abweichende Angaben über Aluminiumoxyde zu finden sind.

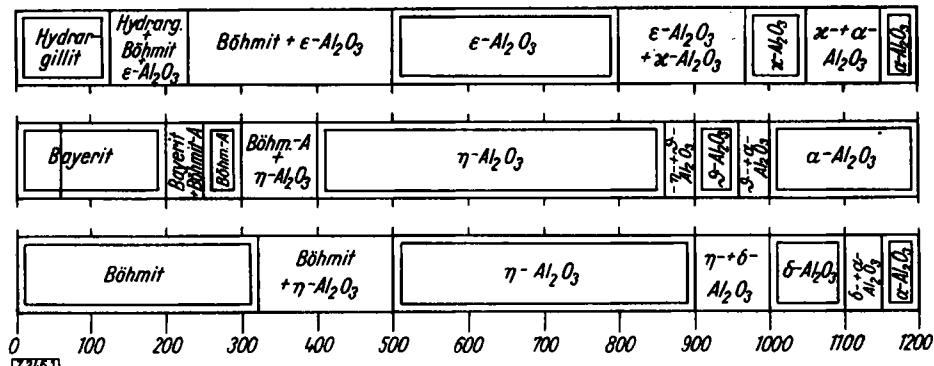


Bild 1. Phasenverhältnisse beim thermischen Abbau von Aluminiumhydroxyden. Einheitliche Phasen sind doppelumrandet; die Phasengrenzen sind das Ergebnis der verschiedenen Untersuchungsmethoden. Die Phasenübergänge sind stetig⁵⁾.

Die ausführlichen Veröffentlichungen erscheinen in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Eingeg. am 5. Oktober 1955 [Z 246]

¹⁾ M. Prettre, B. Imelik, L. Blanchin u. M. Petitjean, diese Ztschr. 65, 549 [1953]; B. Imelik, M. Petitjean u. M. Prettre, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 238, 900 [1954]; D. Papée u. R. Terrian, Bull. Soc. chim. France 1955, 983; C. Eyraud, R. Goton u. M. Prettre, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 240, 1082 [1955] und andere.

²⁾ O. Hahn, Naturwissenschaften 17, 296 [1929].

³⁾ L. D. Frederickson jr., Analytic. Chem. 26, 1883 [1954].

⁴⁾ Die aus Bayerit entstandene Phase zeigt Abweichungen vom Böhmitdiagramm; wir nennen sie deshalb Böhmit-A.

⁵⁾ Die verwendete Nomenklatur bei den Oxyden entspricht der von Prettre u. Mitarb.¹⁾.

Gasförmiges Eisen(III)-jodid

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER und Dr. W. J. HÖNES
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster
und dem Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

W. Hieber und H. Lagally¹⁾ beobachteten die Entstehung geringer Mengen von Eisen(III)-jodid, vermischt mit Eisen(II)-jodid, als Nebenprodukt bei der thermischen Zersetzung des Eisen-tetracarbonyl-jodids. Die Darstellung des Trijodids aus den Elementen ist bisher nicht gelungen.

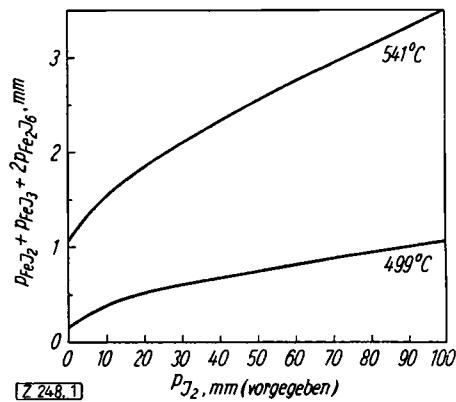


Bild 1. Sättigungsdrücke

Bei unserer Temperung von $\text{FeJ}_3 + \text{J}_2$ mit nachfolgender röntgenographischer Prüfung ergab sich ebensowenig ein Anzeichen für das Auftreten des Trijodids wie bei thermischen Analysen. Offenbar ist das feste FeJ_3 thermodynamisch instabil. In der Gasphase kann das Trijodid dagegen in bedeutender Konzentration auftreten.

Mit Stickstoff als Trägergas wurde der Sättigungsdruck über festem und flüssigem FeJ_3 bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Die verflüchtigte Eisenjodid-Menge nahm bedeutend zu, wenn das Stickstoff-Trägergas mit Jod vorbeladen wurde. Beispiele hierfür bringt Bild 1. Die weitere Auswertung hat ergeben, daß die Gasphase FeJ_3 , J_2 , FeJ_2 und Fe_2J_4 nebeneinander enthält.

Eine ausführliche Mitteilung wird in der Zeitschrift für anorg. und allgem. Chemie erscheinen. Eingeg. am 6. Oktober 1955 [Z 248]

Mannich-Reaktionen mit ω -Phenyl-hydrazonen und ω -Oximen von α -Keto-aldehyden

Von Doz. Dr. WALTER RIED
und GÜNTHER KEIL²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt/Main

Aldoxime und Aldehyd-phenylhydrazone bilden keine Mannich-Basen. Befindet sich aber in α -Stellung zur Phenyl-hydrazon- oder Oxim-Gruppierung eine freie Carbonyl-Gruppe, so setzen sich nach unseren Versuchen diese ω -Phenyl-hydrazone bzw. ω -Oxime

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 245, 295 [1940].

²⁾ Auszug aus der Dipl.-Arbeit G. Keil, Frankfurt/Main 1955.