

14. Über den Mechanismus der Bildung von Calcium-Aluminiumhydroxysalzen

von W. Feitknecht, K. Michel und H. W. Buser¹⁾.

(7. XII. 50.)

1. Einleitung.

Calcium-Aluminiumhydroxysalze bilden sich beim Abbinden von aluminathaltigen Zementen bei Anwesenheit von Calciumsalzen. Diese Verbindungen sind deshalb verschiedentlich untersucht worden²⁾. Die Herstellung erfolgte im allgemeinen durch Umsetzung von Lösungen von Calciumaluminat mit Calciumsalzen oder von Lösungen von Calciumhydroxyd mit Aluminiumsalzen. Vor einiger Zeit haben *Feitknecht & M. Gerber* (I) gezeigt, dass diese Hydroxydoppelsalze auch beim Fällern von gemischten Lösungen von Calcium- und Aluminiumsalzen mit Lauge entstehen. Allerdings wichen die Analysenwerte der so erhaltenen Produkte z. T. recht beträchtlich von der Idealzusammensetzung ab, die für die hier interessierenden plättchenförmigen Verbindungen mit $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaX}_2, m\text{H}_2\text{O}$ angegeben wird. Ähnliche Abweichungen wurden, z. B. beim Hydroxychlorid, auch von *Nacken & Mosebach*³⁾ bei ganz anderer Herstellungsweise beobachtet. Es wurden auch einige Vorversuche ausgeführt, um zu versuchen, mit Hilfe potentiometrischer Titration Einblick in den Bildungsmechanismus dieser Verbindungen zu gewinnen. Die Ergebnisse liessen erkennen, dass — ähnlich wie in andern Fällen⁴⁾ — diese Methode sehr geeignet ist, um Einblick in die Bildung und Umsetzung von Kristallverbindungen in wässrigen Lösungen zu vermitteln. Die Versuche sind deshalb mit verfeinerter Methodik und in grösserem Umfang weitergeführt worden. Nebstdem sollte die Frage der Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Bildungsbedingungen weiter abgeklärt werden.

2. Methodisches.

Die Titration erfolgte in geschlossenem Gefäss mit der Wasserstoffelektrode⁵⁾ unter Ausschluss der Kohlensäure. Die normale Aufnahme einer Titrationskurve erfordert eine

¹⁾ 3. Mitteilung über Calcium-Aluminiumhydroxyverbindungen. 1. Mitt. *Helv.* **25**, 106 (1942), im folgenden mit I bezeichnet; 2. Mitt. *Helv.* **32**, 2298 (1949), im folgenden mit II bezeichnet.

²⁾ Vgl. *F. E. Jones*, Proc. of the Symp. on the chem. of cements, Stockholm 1938, p. 231. ³⁾ *R. Nacken & R. Mosebach*, *Z. anorg. Ch.* **228**, 19 (1936).

⁴⁾ *W. Feitknecht*, *Bl.* **1949**, D 15.

⁵⁾ Einzelheiten vgl. die Dissertationen von *K. Michel* (1946) & *H. W. Buser* (1949); die vollständige Dissertation von *H. W. Buser* ist auf Mikrofilm reproduziert. Kopien davon sind bei der Stadt- und Hochschulbibliothek in Bern erhältlich.

beträchtliche Zeit, weil die Potentialeinstellung während des Hydroxydsprunges und nachher vor allem bei den Mischfällungen nur langsam erfolgt. Dadurch tritt aber eine Alterung des Aluminiumhydroxyds ein und die Versuchsergebnisse werden in unerwünschter Weise beeinflusst. Wir haben deshalb neben diesem, im folgenden als „kontinuierliche Titration“ bezeichneten Vorgehen auch eine „punktweise Titration“ angewendet. Bei dieser wird zur Ermittlung eines Messpunktes stets eine neue Messlösung verwendet und die benötigte Laugenmenge rasch und auf einmal zugegeben. Die Aufnahme einer Titrationskurve bei diesem Vorgehen ist zwar sehr zeitraubend, gibt aber viel eindeutigere Resultate.

Auch bei der punktweisen Titration stellte sich das Potential bei den Mischfällungen u. U. nur langsam ein. In diesen Fällen gewährte die zeitliche Verfolgung der Potential-einstellung interessante Einblicke in die sich abspielenden Vorgänge.

*Treadwell & Zürcher*¹⁾ haben gezeigt, dass sich Aluminium in Aluminiumchlorid unter Bildung eines $2/3$ basischen Chlorids löst. Bei langsamer Fällung von Aluminiumhydroxyd löst sich der frische Niederschlag in überschüssigem Aluminiumchlorid unter Bildung der gleichen Verbindung auf. Nach *Kohlschütter & Hantelmann*²⁾ enthalten die Lösungen dieses basischen Chlorids ein dreifach positiv geladenes dreikerniges Aluminiumhydroxyion, das bei weiterem Laugenzusatz zu einem sechskernigen Ion polymerisiert und schliesslich als polymeres Hydroxyd ausfällt. Dieses ist, wie schon *Treadwell & Zürcher* gezeigt haben, ähnlich wie gealtertes, sehr viel reaktions-träger als das frischgefällte Hydroxyd. Es war deshalb zu erwarten, dass sich die Kurven, die bei kontinuierlicher Titration erhalten wurden, als Zwischenformen zwischen derjenigen bei punktweiser und derjenigen bei der Titration von Lösungen von basischem Salz würden deuten lassen. Zudem war zu erwarten, dass aus der Titration von gemischten Lösungen von basischem Aluminiumsalz und Calciumsalz Aufschlüsse über den Bildungsmechanismus des basischen Doppelsalzes zu gewinnen sein würden. Es schien uns von Interesse, nachzuprüfen, inwieweit die bei der Titration der Mischlösungen von Calcium- und Aluminiumchlorid³⁾ gewonnenen Erkenntnisse allgemeinere Gültigkeit haben. Wir haben deshalb anschliessend analoge Versuche mit Lösungen von Calcium- und Aluminiumnitrat ausgeführt⁴⁾.

Nach *Treadwell & Zürcher* vermögen auch andere Aluminiumsalze Lösungen von Hydroxysalz zu geben, deren Stabilität von der Natur des Anions abhängt. Wir haben durch Umsetzung von Aluminium in Aluminiumnitrat basisches Nitrat hergestellt. Obschon auf 1 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ genau 2 Al gegeben wurden, war nach der Umsetzung das Verhältnis $\text{Al}:\text{NO}_3$ in der klaren Lösung 8:5. Sie enthielt demnach neben dem $2/3$ -basischen auch noch $5/6$ -basisches Salz, da ein Teil der Nitrationen zu flüchtigen Stickoxyden oder Stickstoff und in

¹⁾ W. D. Treadwell & M. Zürcher, *Helv.* **15**, 980 (1932).

²⁾ H. W. Kohlschütter & P. Hantelmann, *Z. anorg. Ch.* **248**, 319 (1941).

³⁾ Diss. K. Michel, Bern 1946.

⁴⁾ Diss. H. W. Buser, Bern 1949.

ganz geringem Masse zu NH_3 reduziert worden war. Die Nitratlösung unterscheidet sich demnach von der Chloridlösung, bei der sich nach *Treadwell & Lien*¹⁾ Al nur bis zum Verhältnis $\text{Al}:\text{Cl} = 1:1$ klar auflöst.

Bei den analytischen Untersuchungen wurde nach folgenden Methoden gearbeitet. Die Calciumbestimmung erfolgte durch Fällung aus der essigsäuren aluminiumhaltigen Lösung mit Natriumoxalat und Rücktitrieren der überschüssigen Oxalsäure mit Permanganat. Das Aluminium wurde nach der etwas modifizierten Methode von *Richter*²⁾ photometrisch mit Eriochromcyanin R bestimmt und das Chlorid potentiometrisch mit Silbernitrat.

3. Die Titrationskurven.

Die Resultate über die Titration von Aluminiumchlorid-Lösungen stimmen mit den Kurven von *Treadwell & Zürcher* überein, d. h. normales Aluminiumchlorid zeigt den Hydroxydsprung bei ca. 3 Äquivalenten OH' und den Aluminatsprung bei 4 Äquivalenten OH' , basisches Chlorid einen kleineren Sprung bei 2,5 und einen grossen Sprung bei ca. 3 Äquivalenten OH' , aber keinen Aluminatsprung. Beim basischen Chlorid beginnt die Ausfällung kurz nach dem 1. Sprung.

Bei normalem Aluminiumnitrat sind die Erscheinungen analog wie beim Chlorid. Bei langsamer kontinuierlicher Titration bildet sich etwas basisches Salz, was am Auftreten des entsprechenden Sprunges und der Vorverschiebung und Verflachung des Hydroxydsprunges zu erkennen ist. Bei punktweiser Titration ist der Hydroxydsprung besonders ausgeprägt und sein Wendepunkt liegt genau bei 4 Äquivalenten (Fig. 1a). Aber auch bei dieser Titrationsart ist der Hydroxydsprung etwas vorverschoben und bei 3 Äquivalenten OH wird ein pH von 9,4 erreicht.

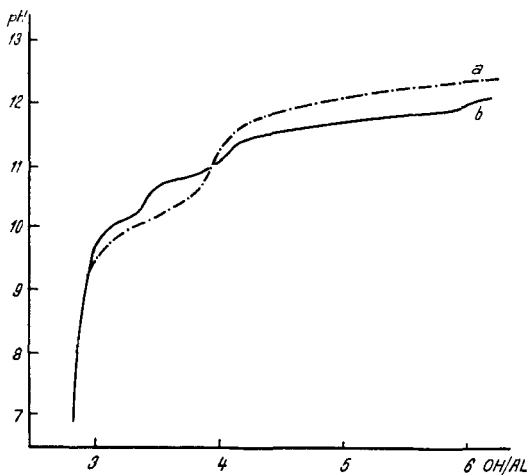


Fig. 1.

Titrationenkurven: a) punktweise Titration von 0,1-m. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. b) punktweise Titration einer gemischten Lösung von 0,1-m. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und 0,1-m. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Dieser pH-Wert ist praktisch gleich dem von *Fricke & Schmäh*³⁾ bei Adsorptionsversuchen von Alkalisalzlösungen an jungem Alu-

¹⁾ W. D. Treadwell & O. T. Lien, *Helv.* **14**, 473 (1931).

²⁾ F. Richter, *Z. anal. Ch.* **126**, 426 (1943) und **127**, 113 (1944).

³⁾ R. Fricke & H. Schmäh, *Z. anorg. Ch.* **255**, 253 (1948).

miniumhydroxyd gemessenen Wert von 9,5. Die Erscheinung wird als hydrolytische Adsorption bzw. als Austausch von Hydroxyl- durch andere Anionen an der Oberfläche gedeutet und auf die basischen Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds zurückgeführt.

Wie schon erwähnt, enthielt unsere Lösung von basischem Nitrat schon beträchtliche Mengen von $\frac{1}{6}$ -basischem, was durch die Titrationskurve bestätigt wurde, indem der Sprung bei 2,5 Äquivalenten OH' (auf Gesamtaluminium berechnet) schon nach Zufügen von nur wenig Lauge seinen Anfang nahm. Im weiteren war der Verlauf der Titrationskurve ganz analog wie beim basischen Chlorid (Fig. 2a). Der Hydroxydsprung ist, wohl infolge von Adsorption von Nitrationen, etwas vorverschoben, die Ausfällung des Hydroxyds beginnt bei ca. 2,75 Äquivalenten OH' .

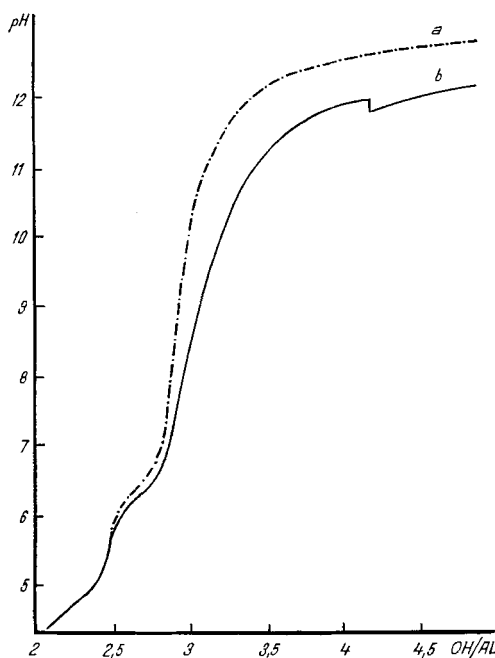


Fig. 2.

Titrationenkurven: a) von 0,1-m. basischem Aluminiumchlorid. b) von einer gemischten Lösung von 0,1-m. basischem Aluminiumchlorid und 0,1-m. CaCl_2 .

In den frühern Versuchen (I) war gefunden worden, dass die Titrationskurven für gemischte Lösungen schon während des Hydroxydsprungs von denjenigen für reine Aluminiumchlorid-Lösungen abweichen, obschon auf Grund des Löslichkeitsproduktes des Calciumhydroxyds dieses erst nach dem Aluminatsprung ausfallen kann. Bei den damals erhaltenen Kurven spielte die Alterung des Aluminiumhydroxyds eine wesentliche Rolle.

Von besonderem Interesse sind die Kurven, die unter Ausschluss der Alterung, also bei punktwieser Titration von normalem Aluminium-

salz einerseits und von basischem Salz andererseits aufgenommen wurde. Auch für die Mischfällungen sind die Kurven für Chlorid und Nitrat sehr ähnlich.

In der Figur 1 b ist der uns interessierende Kurventeil von ca. 3 bis 6 Äquivalenten OH für die punktweise Titration einer Mischung von 15 cm³ 0,1-m. Al(NO₃)₃ und 30 cm³ 0,1-m. Ca(NO₃)₂ mit 0,1-n. NaOH wiedergegeben. Bis nach dem Hydroxydsprung sind die Kurven für reine und gemischte Lösungen fast gleich. Die Kurve für die Mischlösung zeigt bei ca. 3,4 OH-Äquivalenten einen kleinen Sprung und steigt über die Kurve für die reine Al(NO₃)₃-Lösung. Der Hydroxydsprung ist viel kleiner und die pH-Werte der Mischlösungen liegen im weitem Verlauf um ca. 0,5 tiefer als bei der reinen Aluminiumsalzlösung. Bei 6 OH-Äquivalenten erfolgt ein weiterer undeutlicher Sprung, der entsprechend der Gleichung



das Ende der Bildung des Hydroxysalzes anzeigt.

Dieser Potentialverlauf ist von folgenden äusseren Erscheinungen begleitet. Wie in der reinen Aluminiumsalzlösung beginnt auch in der Mischlösung nach dem Hydroxydsprung die Auflösung, die bei 4 OH-Äquivalenten beendet ist. Gleich nachher beginnt die Ausfällung des Hydroxysalzes.

Um die Bedeutung des Sprunges bei ca. 3,4 OH-Äquivalenten abzuklären, wurde untersucht, ob ein Zusatz von Calciumsalz die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds beeinflusst und ob Calciumhydroxyd an das Aluminiumhydroxyd adsorbiert wird. Tatsächlich konnte festgestellt werden, dass zwischen 3 und 4 OH-Äquivalenten bei Gegenwart von Calciumsalz für eine bestimmte Laugenmenge wesentlich weniger Aluminiumhydroxyd als Aluminat in Lösung geht, als bei dessen Abwesenheit. Ferner konnte festgestellt werden, dass das bei ca. 3,5 OH-Äquivalenten noch nicht gelöste amorphe Hydroxyd beträchtliche Mengen Calciumhydroxyd enthielt, und zwar im Verhältnis von 1 Ca(OH)₂ auf ungefähr 4 Al(OH)₃.

Bei der Verwendung konzentrierterer Lösungen tritt eine Ausscheidung von Hydroxysalz ein, bevor alles Hydroxyd gelöst ist. Näher untersucht wurden die Fällungen von 1-m. Chlorid-Lösungen (Verhältnis Ca:Al = 2:1). Die Titrationskurve der Mischlösung biegt nach dem Hydroxydsprung etwas früher ab als die der reinen Salzlösung. Bei einem pH von ungefähr 10 und nach Zufügen von ca. 3,3 Äquivalenten OH' setzt die Bildung von Hydroxysalz ein. Die Kurve steigt von hier nur schwach an, um nach 6 Äquivalenten OH einen sehr deutlichen Hydroxysalzsprung zu zeigen. Dieses flache, der Hydroxysalzbildung entsprechende Stück liegt um ca. 1,5 pH-Einheiten tiefer als bei den 0,1-m. Lösungen. Es entspricht dies der zu erwartenden Löslichkeitsverminderung des Hydroxysalzes durch die Erhöhung der Ca⁺⁺- und Cl'-Konzentration. Bei den 1-m. Lösungen ist vom Beginn der Ausfällung des Hydroxysalzes an bis zum Hydroxysalzsprung im Bodenkörper dieses neben Al(OH)₃ vorhanden, das System ist in einem metastabilen Gleichgewicht. Aus dem Löslichkeitsprodukt von nicht gealtertem Aluminiumhydroxyd er-

gibt sich für die Lösung eine Aluminatkonzentration von der Grössenordnung 10^{-3} . Bemerkenswert ist, dass sich das Potential in wenigen Minuten einstellt, was bedeutet, dass sich das Aluminiumhydroxyd fast momentan auflöst und auch die Auskristallisation des Hydroxysalzes ohne Verzögerung erfolgt.

Die Titrationskurven von gemischten Lösungen von basischem Aluminiumchlorid und Calciumchlorid sind bei kontinuierlicher und punktwiser Titration fast gleich, die letztere liegt bei einem etwas kleineren pH. Wie aus der Figur 2b zu ersehen ist, biegt die Kurve gleich nach Beginn des Hydroxydsprungs von derjenigen der Lösung von reinem basischem Salz ab, steigt wesentlich langsamer an und biegt ohne Hydroxydsprung bei einem pH von ca. 11,5 um. Bei etwas mehr als 4 OH-Äquivalenten erfolgt eine schwache Senkung des pH-Wertes, begleitet von einer starken Ausscheidung von Hydroxysalz aus einer zunächst schwach übersättigten Lösung. Zwischen 4 und 6 OH-Äquivalenten stellen sich ungefähr die gleichen pH-Werte ein wie bei der Mischfällung mit normalem Aluminiumchlorid.

Die Untersuchung des Bodenkörpers und der Lösung ergab, dass auch das polymere Hydroxyd etwas Calciumhydroxyd adsorbiert. Die Lösung enthält trotz niedrigerem pH fast gleich viel Aluminat wie eine mit gleich viel Lauge versetzte Lösung von reinem basischem Salz. Durch die Adsorption von Calciumhydroxyd wird das Verhalten des polymeren Hydroxyds verändert. Dies geht auch daraus hervor, dass eine Umwandlung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -haltigem polymerem Hydroxyd in Bayerit auch bei einem pH von 11,5 nicht erfolgt, während das gleiche Hydroxyd rein sich schon bei einem pH von 10 in ein dem Bayerit ähnliches Produkt verwandelt.

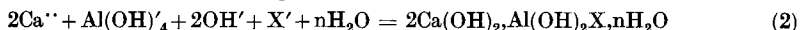
Bei 1-m. Lösungen verläuft die Titrationskurve für die Mischfällung mit basischem Chlorid nicht wesentlich anders als diejenige mit normalem, die Ausscheidung von Hydroxysalz beginnt ebenfalls bei einem pH von ca. 10 und bei ca. 3,4 Äquivalenten OH!

Die Potentialeinstellung ist aber sehr viel langsamer. Bei 4,5 und mehr OH-Äquivalenten kommt es zunächst zur Ausscheidung von festem Calciumhydroxyd bei einem pH von etwas über 12. Das pH bleibt dann konstant, bis das feste $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wieder verbraucht ist, was z. B. bei 5,5 OH-Äquivalenten ca. 40 Minuten dauert, und sinkt nachher langsam. Die Zeit, die bis zur Einstellung des konstanten pH-Wertes verstreicht, ist bedingt durch die Geschwindigkeit der Auflösung des polymeren Hydroxyds zu Aluminat.

Die Titrationskurven, die bei der kontinuierlichen Titration von normalen Aluminiumsalzen erhalten werden, lassen sich als Zwischenformen zwischen den Kurven für punktwise Titration von normalem und basischem Salz deuten, da bei ersterer Arbeitsweise das zuerst ausfallende Hydroxyd teilweise altert.

Zusammenfassend ergibt sich, dass bei der Fällung von Mischlösungen von Calciumsalz und normalem oder basischem Aluminiumsalz die Bildung in zwei Stufen erfolgt. Zunächst findet nach erfolgter Fällung des Aluminiumhydroxyds eine Adsorption von Calciumhydroxyd zu einer amorphen Adsorptionsverbindung statt. Diese löst

sich bei weiterem Laugenzusatz zu Aluminat auf und das Hydroxysalz bildet sich durch Zusammentritt von Ca^{++} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, OH' - und X' -Ionen nach der Gleichung:



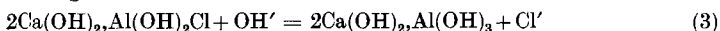
Die Bildung der amorphen Adsorptionsverbindung ist aber keine zur Herstellung des Hydroxysalzes notwendige Vorstufe.

4. Zusammensetzung der durch Mischfällung erhaltenen Hydroxychloride.

Die Zusammensetzung des Ca-Al-Hydroxychlorides wird mit $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaCl}_2, 10\text{H}_2\text{O}^1$), d. h. in unserer Schreibweise $2\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}$ (I) angegeben. Es wurde eine grosse Zahl von Präparaten analysiert, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt worden waren, um die Frage der Variationsbreite dieser Verbindung abzuklären. Jedes Präparat wurde vor der Analyse röntgenographisch auf seine Einheitlichkeit geprüft, zugleich ergaben sich daraus Anhaltspunkte über evtl. Gitterstörungen.

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben, dass schon die frischen Fällungen aus kristallinem basischem Salz bestanden, allerdings enthielten sie noch Anteile mit gestörtem Gitter. Im Laufe von wenigen Stunden wurden die Bodenkörper vollkommener kristallin und beim weitem Lagern unter der Mutterlauge fand keine wesentliche Veränderung mehr statt, nur bei sehr langem Altern wurde gelegentlich eine geringe Abnahme der kristallinen Ordnung beobachtet. Mikroskopisch und röntgenographisch ergab sich, dass die Präparate aus Lösungen von basischem Salz vollkommener kristallisiert waren, was mit der langsameren Bildung zusammenhängt.

Wird nach beendeter Hydroxysalzbildung weiter überschüssige Lauge zugesetzt, so wandelt sich das Doppelsalz nicht in das Doppelhydroxyd um, selbst bei 10 und 12 Laugenäquivalenten und auch in den konzentrierten Lösungen nicht. Eine vollkommene Umsetzung nach der Gleichung



findet offenbar nur statt, wenn das Verhältnis $\text{OH}':\text{Cl}'$ wesentlich grösser ist als 1.

Auch ein Herauslösen von Aluminat durch die überschüssigen Hydroxylionen tritt nicht ein, im Gegenteil wird durch einen Überschuss der Hydroxylionen in Übereinstimmung mit der Bildungsgleichung (2) die Konzentration der Calcium- und der Aluminationen in der Lösung herabgesetzt.

Wir können darauf verzichten, alle Einzelheiten der ca. 35 ausgeführten Analysen hier wiederzugeben²⁾ und möchten nur die Er-

¹⁾ Vgl. C. R. W. Mylius, Acta Acad. Aboe. Math. Phys. VII, 3 (1933).

²⁾ Vgl. Diss. K. Michel, Bern 1947.

gebnisse für die Präparate, die mit sechs und mehr OH-Äquivalenten erhalten wurden, zusammenfassen, da bei einem kleineren Laugenzusatz neben Hydroxysalz noch Aluminiumhydroxyd in den Bodenkörpern vorhanden war. Eine Auswahl von Daten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zusammenstellung einiger Analysendaten von Mischfällungen.
Wo nichts anderes angegeben, sind die Fällungen aus Mischungen von CaCl_2 und AlCl_3 in Verhältnis 2:1 erhalten und 2—3 Wochen unter der Mutterlauge gealtert.

Konz.	Äq. OH'	Bildungsbedingungen	Atomverhältnisse der Bestandteile					
			Ca	Al	Cl	OH'	H ₂ O	pH
1-m.	6	Mittelwert aus 3 Best. .	2	1,03	0,94	6,15	1,66	11,7
1-m.	6	$\text{CaCl}_2:\text{AlCl}_3$ in Lsg. 1:1, Mittelwert aus 3 Best.	2	1,04	0,87	6,25	1,65	12,7
1-m.	10	$\text{CaCl}_2:\text{AlCl}_3$ in Lsg. 1:1 .	2	1,02	0,82	6,24	1,32	13,1
0,1-m.	6	normales und bas. Chlorid, Mittel aus 4 Best.	2	1,05	0,90	6,25	1,60	12,1
0,1-m.	8	norm. Chlorid	2	1,02	0,84	6,32	1,64	12,7
0,1-m.	10	bas. Chlorid	2	1,10	0,78	6,53	1,50	12,7
0,1-m.	12	norm. Chlorid	2	1,03	0,73	6,35	1,87	12,8
0,1-m.	6	bas. Chlorid 5 Monate .	2	1,14	0,71	6,72	2,15	12,3
0,1-m.	8	bas. Chlorid 5 Monate .	2	1,17	0,64	6,88	2,27	12,9
0,1-m.	6	norm. Chlorid 5 Monate	2	1,21	0,58	7,05	2,50	12,3
0,1-m.	8	norm. Chlorid 5 Monate	2	1,26	0,52	7,25	2,74	12,9

Auch bei Verwendung einer Lösung mit dem Verhältnis von $\text{Ca}^{++}:\text{Al}^{+++} = 2:1$ und Zufügen der theoretisch erforderlichen Laugenmenge (6 OH-Äquivalente) weicht die Zusammensetzung etwas von der Idealformel ab. Unter sonst gleichen Bedingungen erhält man aus Lösungen mit basischem Chlorid gleich zusammengesetzte Präparate, wie aus Lösungen mit normalem Chlorid. Allgemein gilt, dass der Aluminiumgehalt ganz wenig zu hoch, der Chloridgehalt merklich zu klein ist.

Der Idealformel am nächsten kommen die Präparate aus 1-m. Lösungen mit dem theoretischen Mischungsverhältnis in der Lösung und der theoretischen Laugenmenge gefällt. Bei höherem Aluminiumsalzgehalt der Lösung hat die Fällung praktisch den gleichen Aluminiumhydroxydgehalt, da das überschüssige Aluminiumhydroxyd als Aluminat gelöst wird, der Chloridgehalt ist aber merklich niedriger. Durch vermehrten Laugenzusatz wird der Aluminiumhydroxydgehalt auch nicht merklich verändert, wohl aber der Chloridgehalt beträchtlich verkleinert. Wie aus der Tabelle ersichtlich, geht die Abnahme des Chloridgehaltes des Bodenkörpers parallel mit der Zunahme des pH-Wertes.

Die Fällungen aus 0,1-m. Lösung haben ungefähr gleichen Aluminiumhydroxydgehalt; der Chloridgehalt ist stets etwas kleiner als bei den entsprechend, aus 1-m. Lösung hergestellten Fällungen. Dies dürfte auf den kleinern Chloridgehalt der verdünnteren Lösungen zurückzuführen sein. Die Zusammensetzung ist wesentlich durch das Verhältnis $\text{Cl}:\text{OH}$ in der Lösung bedingt. Der grössere Chloridgehalt bei den Fällungen aus 1-m. Lösung ist darauf zurückzuführen, dass dieses Verhältnis grösser ist als in 0,1-m. Lösung (vgl. Tabelle).

Über den Einfluss der Dauer der Alterung lässt sich folgendes sagen. Aus der röntgenographischen Untersuchung geht hervor, dass nach ca. 1 Tag die Bodenkörper durchkristallisiert sind und sich in den nächsten 2–3 Wochen nicht mehr verändern. Auch die Zusammensetzung ist nach 1 Tag und nach 2–3 Wochen praktisch dieselbe. Bei längerem Lagern unter der Mutterlauge nimmt der Ordnungsgrad der Kriställchen wieder etwas ab und die Zusammensetzung verändert sich beträchtlich; der Aluminiumhydroxydgehalt wird grösser, der Chloridgehalt wird kleiner. Die Änderungen der Zusammensetzung sind grösser bei den von vornherein weniger gut geordneten Produkten aus normaler Aluminiumchloridlösung. Trotz diesen beträchtlichen Abweichungen von der Idealzusammensetzung sind röntgenographisch keine neuen Phasen feststellbar.

Aus diesen Beobachtungen über das Verhalten der Bodenkörper bei längerer Alterung unter der Mutterlauge möchten wir schliessen, dass die zuerst gebildeten Produkte in einem metastabilen Gleichgewicht mit der Lösung stehen und ganz langsam in stabilere Zustände übergehen. Die Abnahme des Chloridgehaltes dürfte auf einen isomorphen Ersatz von Chlor- durch Hydroxylionen zurückzuführen sein, die Zunahme des Aluminiumhydroxydgehaltes eher auf eine Ausscheidung von amorphem Aluminiumhydroxyd an der Oberfläche oder an Störstellen der Kriställchen.

Der Wassergehalt schwankt um 2 Mole pro Formelgewicht; bei den wenig gealterten ist er stets etwas kleiner, bei den 5 Monate gealterten grösser. Der normalerweise etwas zu kleine Wassergehalt lässt schliessen, dass ein Teil des Wassers zeolithartig abgegeben werden kann, ohne dass das Gitter zusammenbricht. Bei intensiverer Entwässerung findet eine diskontinuierliche Abnahme des Schichtenabstandes statt¹⁾. Der etwas zu hohe Wassergehalt bei den lange gealterten Präparaten dürfte auf eine durch die Gegenwart von dispersem Aluminiumhydroxyd begünstigte Adsorption zurückzuführen sein.

Zusammenfassung.

1. Aluminium löst sich in Aluminiumnitratlösung auf, die entstehende Lösung enthält eine Mischung von 2/3 und 5/6 basischem Nitrat.

¹⁾ Vgl. folgende Arbeit.

2. Die bei der Fällung von gemischten Lösungen der Chloride oder Nitrate von Aluminium und Calcium durch Lauge sich abspielenden Vorgänge werden durch potentiometrische Titration verfolgt. Nach dem Ausfällen des Aluminiumhydroxyds wird unter Bildung einer instabilen amorphen Adsorptionsverbindung ein Teil des Calciumhydroxyds schon bei relativ niedrigem pH ausgefällt. Bei weiterem Laugenzusatz findet Auflösung des Aluminiumhydroxyds zu Aluminat statt; die Aluminationen treten mit den Calcium-, den Hydroxyl- und einem weiteren Anion zu den Kristallen des Hydroxydoppelsalzes zusammen. Die Umsetzungen verlaufen verschieden, vor allem auch wesentlich langsamer, wenn basisches Aluminiumsalz an Stelle des normalen verwendet wird.

3. Die durch Mischfällung hergestellten Calcium-Aluminiumhydroxychloride weichen in ihrer Zusammensetzung stets mehr oder weniger stark von der Idealformel ab, da ein Teil der Chlor- durch Hydroxylionen ersetzt ist; die Abweichung ist um so grösser, je kleiner das Verhältnis $\text{Cl}':\text{OH}$ in der Lösung ist. Bei kurz gealterten Präparaten wurde ein Unterschuss an Chloridionen bis zu 30 Atomprozent beobachtet. Ein Teil des Hydratwassers kann ohne Änderung des Gitters abgegeben werden.

Universität Bern, Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie.

15. Über den Bau der plättchenförmigen Calcium-Aluminiumhydroxysalze

von W. Feitknecht und H. W. Buser¹⁾.

(7. XII. 50.)

Kürzlich haben wir über Ergebnisse einer röntgenographischen Untersuchung der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxysalze der Bruttozusammensetzung $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaX}_2, m\text{H}_2\text{O}$ berichtet²⁾. Daneben existiert eine zweite Gruppe plättchenförmiger hexagonaler Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaX}_2, m\text{H}_2\text{O}$, wobei X auch $1/n$ eines n-wertigen Anions sein kann³⁾.

¹⁾ 4. Mitteilung über Calcium-Aluminiumhydroxy-Verbindungen. 3. Mitteilung, vgl. vorangehende Arbeit, im folgenden mit (III) bezeichnet.

²⁾ W. Feitknecht & H. W. Buser, *Helv.* **32**, 2298 (1949), im folgenden mit (II) bezeichnet.

³⁾ F. E. Jones, *Proc. of the Symp. on the Chem. of Cements*, p. 231, Stockholm 1938.