

**Über die Beziehung  
zwischen Herstellungsweise und  
Adsorptionsvermögen  
von Aluminogel**

Von der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

zur Erlangung

**DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN**

genehmigte

**PROMOTIONSARBEIT**

vorgelegt von

**KARL KÄCH**

dipl. Ingenieur-Chemiker  
von Buttisholz (Luzern)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

1951

Druck- und Verlagsanstalt Calendaria A.G., Immensee

Leer - Vide - Empty

*Meinen lieben Eltern*

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. GUYER

möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für sein stetes Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge, die meine Arbeit leiteten.

Leer - Vide - Empty

## Inhaltsverzeichnis

Einleitung . . . . .	9
----------------------	---

### *Theoretischer Teil*

A. Natürliche Aluminiumoxyde und Aluminiumoxydhydrate und ihr chemisches Verhalten . . . . .	11
I. Aluminiumoxyde	
II. Aluminiumoxydhydrate	
III. Der Chemismus Aluminiumoxyd — Wasser	
B. Die Herstellung von Aluminogel . . . . .	17
I. Herstellungsmöglichkeiten	
II. Abhängigkeit vom pH-Wert	
III. Auswaschmethode	
IV. Trocknungs- und Aktivierungsbedingungen	
C. Adsorptive Eigenschaften . . . . .	23
D. Beurteilung von Aluminogel . . . . .	28
I. Physikalische Eigenschaften	
II. Grundbegriffe der Adsorptionstechnik	
E. Adsorptionsprüfungsmethodik . . . . .	30

### *Experimenteller Teil*

A. Herstellung der Versuchsgele . . . . .	34
I. Allgemeines	
II. Herstellung der einzelnen Gele	
B. Prüfung der Versuchsgele . . . . .	47
I. Statische Adsorption	
II. Dynamische Adsorption	
a) Fällung von Gelen aus sauren Aluminiumsalzen mittels wässrigem Ammoniak	
b) Fällung der Gele aus Natriumaluminatlösung mittels Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd	
c) Fällung der Gele aus sauren Aluminiumsalzen mittels verschiedener Fällungsmittel	
d) Einfluß der Fällungsmethode	
e) Einfluß von Fremdionenzusätzen	
C. Durchbruchbelastung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und der Gelschichtlänge . . . . .	65
D. Aussehen, Wassergehalt, spezifische Gewichte und Porosität einiger Versuchsgele	67
E. Vergleich mit Silicagel und Gelen amerikanischer Provenienz . . . . .	72
Zusammenfassung . . . . .	73

Leer - Vide - Empty

## *Einleitung*

Die Verwendung von bestimmten Stoffen zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten, zum Abtrennen unerwünschter Beimengungen, zur Rückgewinnung wertvoller Produkte ist in gewissen Zweigen der chemischen Industrie schon seit langem bekannt. Es sei hier beispielsweise an die Entfärbung der Zuckerlösungen, die Entfernung der Fuselöle aus Branntweinen, die Adsorption von Benzol aus Leuchtgas, die Rückgewinnung von flüchtigen Lösungsmitteln usw. erinnert. Während man sich naturgemäß anfangs nur mit empirisch gefundenen Trocknungs- und Adsorptionsmitteln begnügte, setzte mit dem Aufschwung der Technik und der chemischen Großindustrie mit ihrer sowohl in quantitativer wie qualitativer Hinsicht gesteigerten Nachfrage nach Adsorptionsmaterialien mit immer vielseitiger werdenden Ansprüchen an ihre adsorptiven Eigenschaften eine systematische Bearbeitung und Erforschung des Gebietes der Adsorbentien ein. Dabei fanden sich bald neue und bessere Produkte als Ersatz der empirisch gefundenen. So trat z. B. die stärker adsorbierende Aktivkohle an Stelle der Knochenkohle. Auch den verschiedenen Naturaktiverden, wie Bleicherden und Fullererden etc., welche die hauptsächlichsten Reinigungs- und Trennungsmittel in der Oel- und Fettindustrie darstellten, sowie den chemisch wirkenden Trocknungsmitteln für Gase sind in den modernen Adsorptionsmitteln sehr leistungsfähige Konkurrenten entstanden.

Dank der Technik und wissenschaftlichen Forschung auf diesem Gebiete wurden geeignete Herstellungs- und Veredlungsverfahren neuer Adsorptionsstoffe mit gesteigerten adsorptiven Eigenschaften, wie Silicagel, Aluminogel und Aktivkohle, bekannt. Während sich das Silicagel dank seiner ausgezeichneten Eigenschaften in der Industrie bereits seit langem gut eingeführt hat, findet das Aluminogel erst in neuerer Zeit größere Anwendung. Insbesondere in den Vereinigten Staaten wird immer mehr das Aluminogel dem Silicagel auf zahlreichen Gebieten vorgezogen, wenn es genügt, ein nicht so wirksames, dafür aber billiges Mittel zu gebrauchen.

Obwohl heute die Anwendungsmöglichkeiten der Adsorptionsstoffe weit über den ursprünglich auf empirischen Beobachtungen fußenden Bereich hinausgewachsen sind und sich auf scheinbar ganz fremde Gebiete erstrecken, so beruht die ganze Adsorptionstechnik doch allgemein auf der Ausnützung des den Adsorptionsmitteln innewohnenden Vermögens, der Umgebung gas- oder dampfförmige, flüssige, echt oder kolloidal gelöste Stoffe zu entziehen, an ihrer Oberfläche festzuhalten und unter gewissen Bedingungen wieder abzugeben. Dieses Adsorptionsvermögen tritt dann besonders stark in Erscheinung, wenn die zu adsorbierenden Stoffe in geringer Konzentration vorliegen. In diesem Falle werden sie vielfach der Umgebung quantitativ entzogen. Diese Adsorptionseigenschaft bedingt die Verwendung der Adsorptionsmittel überall dort, wo es gilt, schädliche oder wertvolle Stoffe wegen der genannten Eigenschaften zu entfernen oder zurückzugewinnen.

Unter Aluminogel versteht man allgemein entwässerte Aluminiumoxydhydratniederschläge, die befähigt sind, gewisse Stoffe durch Adsorption an sich zu binden. Aluminogel wird auch aktive Tonerde, Tonerdegel oder in den Vereinigten Staaten Activated Alumina genannt. Es wird unterschieden zwischen natürlichen, aktivierten Tonerden und künstlichen Gelen. Die natürlichen, zum Beispiel Bauxit, müssen nach der Gewinnung aus den Gruben nur einer einfachen Aufbereitung ohne chemische Umsetzung unterworfen werden, um gebrauchsfähigen Zustand zu erreichen. Die künstlichen Aluminogele werden durch chemische Umsetzung aus Aluminium oder dessen Salzen gewonnen, wobei man je nach den Methoden der Herstellung und der Aufbereitung ziemlich unterschiedliche Produkte erhält.

Um einen Einblick in die Beziehungen zwischen Genesis und Adsorptionsvermögen von Aluminogel zu erhalten, sollen im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Tonerdehydrate hergestellt werden, unter Variierung von Ausgangsmaterial (verschiedene Aluminiumsalze), Fällungsmittel, Konzentration der Ausgangslösungen, Fällungsbedingungen und Fremdzusätzen. Zum Vergleich der Adsorptionseigenschaften dienen Silicagel schweizerischer Provenienz und Aluminogele amerikanischer Provenienz.

# Theoretischer Teil

## A) Natürliche Aluminiumoxyde und Aluminiumoxydhydrate und ihr chemisches Verhalten

### I. Aluminiumoxyde

Aluminiumoxyd kommt in der Natur als Korund und in Form von Edelsteinen, wie der Rubine und Saphire, vor. Diese bestehen aus Aluminiumoxyd, das mit Spuren von Schwermetallsalzen gefärbt ist. Daneben findet sich Aluminiumoxyd in der Natur auch als Hydrat und bildet in dieser Form den Hauptbestandteil des Bauxits. Tabelle I gibt eine Uebersicht über die verschiedenen Formen der Oxyde und Oxydhydrate.

**Tabelle I**

Uebersicht über die verschiedenen Formen von Aluminiumoxyd und Aluminiumoxydhydrat

Bezeichnung	Formel	Mineralname	Kristallstruktur
$\alpha$ -Oxyd	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Korund	Hexagonal
$\gamma$ -Oxyd	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	Kubisch
$\alpha$ -Monohydrat	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	Böhmit	Orthorhombisch
$\beta$ -Monohydrat	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	Diaspor	Orthorhombisch
$\alpha$ -Trihydrat	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Gibbsit*	Monoklin
$\beta$ -Trihydrat	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	«Bayerit»	—

\* Der Gibbsit wird auch Hydrargillit genannt.

#### 1. $\alpha$ -Aluminiumoxyd

Das hauptsächlichste Verwendungsgebiet dieses Oxyds ist die Herstellung von Aluminium. Dazu muß es gewisse Bedingungen erfüllen, insbesondere was Reinheit und diejenigen Eigenschaften anbelangt, die es zur Elektrolyse geeignet machen. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des  $\alpha$ -Aluminiumoxydes findet vor allem der Bauxit Verwendung, einmal wegen seines hohen Aluminiumgehaltes, dann aber auch deshalb, weil er wirtschaftlich aufgeschlossen werden kann.  $\alpha$ -Aluminiumoxyd in

reiner Form, d. h. frei von andern Kristallformen, wird erhalten, wenn man reines Oxydhydrat oder  $\gamma$ -Aluminiumoxyd einige Stunden auf mindestens  $1250^{\circ}$  C erhitzt. Dieses Oxyd wird in der Industrie viel verwendet und so existieren verschiedene Handelsmarken.

## 2. $\beta$ -Aluminiumoxyd

In der Literatur finden sich auch Angaben über eine Modifikation des Aluminiumoxyds, das mit  $\beta$ -Form bezeichnet wird. *Ridgway*<sup>1)</sup> hat aber gefunden, daß sich  $\beta$ -Aluminiumoxyd nur in Anwesenheit von Alkali bildet; es besteht daher auch hauptsächlich aus einem Alkalimetallaluminat von der Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 3. $\gamma$ -Aluminiumoxyd

Wenn die Aluminiumoxydtrihydrate oder  $\alpha$ -Aluminiumoxydmonohydrat auf genügend hohe Temperaturen erhitzt werden, so verlieren sie auch das chemisch gebundene Wasser. Bei  $900^{\circ}$  C ändert sich die Kristallstruktur und es entsteht  $\gamma$ -Aluminiumoxyd. Steigert man dann die Temperatur auf  $1000^{\circ}$  C, so entsteht daraus  $\alpha$ -Aluminiumoxyd. Das  $\gamma$ -Aluminiumoxyd stellt demnach eine Uebergangsform dar. Die Bildung von  $\gamma$ -Aluminiumoxyd geht mit zunehmender Temperatur kontinuierlich vor sich, wie Röntgenaufnahmen zeigen. Daher finden sich in der Literatur auch Angaben über  $\gamma$ -,  $\gamma'$ -,  $\gamma''$ -,  $\gamma'''$ -Oxyde. Mit Zunahme der Kristallgröße bildet sich auch ihre Struktur besser aus<sup>2)</sup>. Bei der anodischen Oxydation von Aluminium enthält die Oxydationsschicht unter bestimmten Bedingungen, besonders bei Spannungen über 100 Volt,  $\gamma$ -Aluminiumoxyd.

## II. Aluminiumoxydhydrate

Die bei der Behandlung von Aluminiumsalzlösungen mit Hydroxylionen entstehenden Niederschläge enthalten einen variablen Ueberschuß Wasser und stellen Produkte der allgemeinen Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dar. Es gibt aber auch einige Oxydhydrate mit scharf definierten Röntgenspektren, und man unterscheidet zwischen  $\alpha$ -Monohydrat,  $\beta$ -Monohydrat und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trihydrat. Allgemein aber werden diese Niederschläge mit dem Sammelbegriff Aluminiumhydroxyde gekennzeichnet und dem Trihydrat die Formel  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , dem Monohydrat  $\text{AlO}(\text{OH})$  zugeordnet.

1) Trans. Electrochem. Soc. **70**, 71 (1936)

2) M. H. Jellinek, Ind. Eng. Chem. **37**, 158 (1945)

### 1. $\alpha$ -Aluminiumoxydmonohydrat

Dieses Oxydhydrat ist ein allgemeiner Bestandteil vieler Bauxite, besonders der französischen. Es bildet sich rasch, wenn eine  $\alpha$ -Trihydrat-aufschlammung in verdünntem Alkali auf 200° C erhitzt wird. So hergestelltes Monohydrat besteht aus ganz feinen Kristallen, fühlt sich wie Talk feucht an und schmiert, wenn man damit auf Glas einen Strich macht. Seine scheinbare Dichte kann bis auf 0,9 sinken. Die Umwandlung von  $\alpha$ -Trihydrat in  $\alpha$ -Monohydrat geht langsam vor sich, wenn man eine Suspension von Trihydrat in verdünntem Alkali unter Rühren auf 100° C erwärmt. Etwas Monohydrat wird auch gebildet, wenn man das chemisch gebundene Wasser aus dem Trihydrat durch Erhitzen auf 300—400° C austreibt. Das chemisch gebundene Wasser des  $\alpha$ -Monohydrats wird bei 450° C rasch abgegeben. Das Monohydrat löst sich weniger schnell in Säure und Alkali als das Trihydrat.

### 2. $\beta$ -Aluminiumoxydmonohydrat

Es findet sich in der Natur als Diaspor, doch ist das natürliche Produkt meistens verunreinigt durch Kreide und andere Mineralien und schwer davon zu trennen. Bis heute wurde die reine Form noch nicht im Laboratorium hergestellt. *Laubengayer* und *Weisz*<sup>3)</sup> haben festgestellt, daß sich etwas Diaspor bildet, wenn eine Suspension von  $\gamma$ -Aluminiumoxyd in Wasser unter Druck auf etwa 400° C erhitzt wird. Das  $\beta$ -Monohydrat ist weniger löslich als die  $\alpha$ -Form und verwandelt sich beim Calzinieren in  $\alpha$ -Aluminiumoxyd.

### 3. $\alpha$ -Aluminiumoxydtrihydrat

Dies ist die Form, die im Bayerprozeß erhalten und als Hydrargillit bezeichnet wird. In der Natur vorkommendes  $\alpha$ -Aluminiumoxydtrihydrat trägt den Namen Gibbsit. Dieses Hydrat verliert sein chemisch gebundenes Wasser schon beim Erhitzen auf 150° C. Es dient ausschließlich zur Herstellung von Aluminiumsalzen, da es sehr leicht mit starken Säuren und Alkalien reagiert. Ein anderes großes Verwendungsgebiet ist die keramische Industrie. Die Zugabe dieses Hydrats zu Glas erhöht dessen mechanische Festigkeit und macht dasselbe beständiger gegen Temperaturwechsel.

Dieses Hydrat wird als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Activated Alumina (Aluminogel) verwendet. Gemäß U.S. Patent Nr. 1 868 869 der Aluminium Company of America (ALCOA) vom 28. November 1928 wird die sich im Bayerprozeß an den Wänden der Fällungsbehälter bildende

3) Am. Soc. 65, 247 (1943).

Kruste von Aluminiumoxydtrihydrat zerkleinert und durch Erhitzen auf 300—800° C aktiviert und so Activated Alumina erhalten. Im US. Patent Nr. 2 015 593 vom 24. Februar 1932 werden die Aktivierungsbedingungen näher umschrieben und zugleich auf alle Aluminiumoxydhydrate der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ausgedehnt. Nach diesen Angaben wird zuerst sauer ausgewaschen und dann bei 350° C im Vakuum getrocknet.

#### 4. $\beta$ -Aluminiumoxydtrihydrat

Diese Modifikation wird erhalten, wenn eine Natriumaluminatlösung mit Kohlensäure bei 20—30° C neutralisiert wird. Eine rasche Ausfällung scheint dabei wichtig zu sein.  $\beta$ -Aluminiumoxydtrihydrat wird auch gebildet bei der Ausfällung des Aluminiums aus Aluminiumsalzlösungen durch Alkali. Hier ist es aber metastabil und verwandelt sich beim Stehen in alkalischer Lösung in  $\alpha$ -Trihydrat, wobei Wärme diese Umwandlung stark begünstigt.  $\beta$ -Trihydrat findet sich in der Natur nicht. Es wird oft «Bayerit» genannt, in der fälschlichen Annahme, daß es im Bayerprozeß entstehe.

### III. Der Chemismus Aluminiumoxyd — Wasser

Beim Betrachten dieses Systems fällt auf, daß die beiden einfachen Komponenten unter gleichen Bedingungen Stoffe bilden können, die ausgeprägte Verschiedenheit des chemischen, physikalischen und strukturellen Verhaltens besitzen. Teils weisen diese Stoffe bei verschiedenen Eigenschaften die gleiche Zusammensetzung auf, teils variiert ihr Wassergehalt kontinuierlich zwischen einfachen stöchiometrischen Verhältnissen, ohne ihre Eigenschaften merklich zu ändern. So können Verbindungen nach konstanten Proportionen auftreten, wie etwa solche mit Gehalten von 1, 2 und 3 Molen Wasser pro Mol Aluminiumoxyd, andererseits finden sich charakteristische Formtypen, die sich durch analytische Daten nicht eindeutig festlegen lassen, die aber keineswegs unreine Produkte sind<sup>4)</sup>.

Wie *Kohlschütter*<sup>5)</sup> feststellte, lassen sich in der Entwicklung der Anschauungen über diesen Chemismus fünf Abschnitte erkennen, die sich teilweise überlagern.

#### 1. *Aeltere molekularchemische Auffassung*

Beim Zusammentritt von  $\text{Al}^{+++}$ -Ionen und  $\text{OH}'$ -Ionen bildet sich Aluminiumhydroxyd, wobei die Möglichkeit der Wasserabspaltung besteht. Dies ist bestätigt durch die Existenz von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Hydrargillit) und  $\text{AlO}(\text{OH})$  (Diaspor).

4) Helv. 13, 3 und 305 (1930).

5) Helv. 13, 938 (1930).

## 2. Kolloidchemische Auffassung

Da sich nicht alle bei der Fällung entstehenden Stoffe auf eine so einfache Formel bringen lassen, lieferte die Kolloidchemie die Erklärung, daß das Auftreten von Verbindungen Wasser—Aluminiumoxyd zu verneinen sei, indem man aus dem stufenlosen Verlauf der Isothermen der Wasseraufnahme und -abgabe schließen müsse, das Wasser sei nur kapillar gebunden. Das Auftreten verschiedener Formen sei im unterschiedlichen Dispersitätsgrad des Aluminiumoxyds zu suchen<sup>6)</sup>.

Die streng kolloidchemische Auffassung wurde in Frage gestellt durch *Haber*<sup>7)</sup>, der bewies, daß Knickpunkte in den Tensionskurven beim Auftreten von Verbindungen nicht notwendigerweise auftreten müssen.

## 3. Erweiterung der molekularchemischen Betrachtungsweise

Die Beobachtungen *Willstätters*<sup>8)</sup>, daß bei Aluminiumhydroxydfällungen je nach der Darstellungsweise, Vorbehandlungen und Alterung, verschiedene Eigenschaften auftreten, führte ihn zur Annahme, daß tieferliegende chemische Konstitutionsunterschiede vorlägen. Es gelang ihm und seinen Mitarbeitern, genaue Bedingungen zur Darstellung bestimmter Typen auszuarbeiten<sup>9)</sup>.

Eine Uebersicht über solche Typen stammt von *Kraut*<sup>10)</sup> und findet sich in Tabelle II.

**Tabelle II**  
Aluminiumhydroxyde nach Kraut

Art des Hydroxyds	Formel	Adsorptionsvermögen (Größenordnung)
<b>Orthohydroxyd</b> $\alpha$ $\beta$ $\gamma$ mineralisiert	$\text{Al(OH)}_3$ $4\text{Al(OH)}_3 - 3\text{H}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al(OH)}_3$ $\text{Al(OH)}_3$	sehr groß etwas kleiner als $\alpha$ -Form wie $\alpha$ -Form sehr klein
<b>Polyhydroxyd</b>	$2\text{Al(OH)}_3 - \text{H}_2\text{O}$ $4\text{Al(OH)}_3 - 3\text{H}_2\text{O}$ bis $8\text{Al(OH)}_3 - 7\text{H}_2\text{O}$	wie $\gamma$ -Form etwas kleiner als bei $\gamma$ -Form
<b>Metahydroxyd</b>	$\text{AlOOH}$	klein

6) v. Bemmelen, Rec. trav. chim. Pays-Bas 7, 75 (1888).

7) Naturwiss. 13, 1007 (1925).

8) B. 56, 149, 1117 (1923).

9) B. 57, 58, 1082, 1491 (1924).

58, 2448 (1925).

64, 1679 (1931).

10) C. Min. A. 1926, S. 79.

#### 4. Kristallchemische Anschauungen

Die ersten röntgenographischen Aufnahmen stammen von *Böhm*<sup>11)</sup>. Nach *Haber*<sup>12)</sup> existieren zwei Gittertypen-Reihen:  $\alpha$  und  $\gamma$ , die beide Oxyde und Oxydhydrate enthalten, nach Tabelle III.

**Tabelle III**

Die zwei Gittertypen-Reihen von Aluminiumhydroxyd und Aluminiumoxyd nach Haber

Formel	$\gamma$ -Reihe	$\alpha$ -Reihe
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hydrargillit	—
	↓ 150° C	
$\text{AlO}(\text{OH})$	Böhmit	Diaspor
	↓ 300° C	↓ 450° C
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma$ -Oxyd wenig stabil	Korund stabil
	→ 1000° C →	

Die Wasserabgabe verläuft nur innerhalb der in Tabelle III angegebenen Reihenfolge. Der Uebergang von einer Reihe zur andern findet erst bei langem Erhitzen auf 1000° C statt.

#### 5. Genetische Betrachtungsweise

Das sehr umfangreich gewordene experimentelle Material zeigte aber bald, daß sich das Wesen der meisten im System Aluminiumoxyd—Wasser vorkommenden zahlreichen Stoffe durch gewöhnliche chemische oder kristallchemische Betrachtungen nicht erfassen läßt. Da offenbar die primär maßgebenden chemischen Vorgänge auf schwachen Energieverschiebungen beruhen und sich sehr rasch vollziehen, suchte *Kohlschütter*<sup>13)</sup> die Bildungsprozesse über längere Zeitabschnitte zu verteilen, um an Hand des Studiums feiner Differenzierungen in der Genese die Endprodukte beurteilen zu können.

In seiner Präzisierung der von *Willstätter* und *Kraut*<sup>9)</sup> aufgestellten Definitionen bezeichnet er als « $\alpha$ -Hydroxyd» das bei der Fällung von  $\text{Al}^{+++}$ -Ionen durch gleichzeitig erzeugte  $\text{OH}'$ -Ionen in neutraler Natriumchloridlösung bei 20° C entstandene Hydroxyd. Es besitzt ausgesprochenen Gelcharakter und löst sich in amphoterer Weise in Säure und Lauge.

11) Z. anorg. Chem. **149**, 203 (1925).

12) Naturwiss. **13**, 1007 (1925).

13) Helv. **14**, 3, 305 (1931).

Diese Löslichkeit geht verloren, wenn sich das  $\alpha$ -Hydroxyd in einem sogenannten Alterungsprozeß in  $\beta$ -Hydroxyd umwandelt. Die natürliche Alterung tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die Reaktionsfähigkeit mit Säuren und Laugen sinkt bei vollständiger Umwandlung auf Null. Diese wird aber sehr schnell erreicht bei Erwärmung auf 70—80° C. Das so entstehende Produkt besitzt ebenfalls Gelcharakter und ist ein Polyhydroxyd, das sich unter Wasseraustritt bildet, wobei eine Kontraktion eintritt.

Zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation treten noch Mischkörper auf, die mit dem Ausdruck Somatoide bezeichnet werden. Es sind rundliche, an einem Keim steckende Gelkörperchen, in welchen wahrscheinlich ein Gleichgewicht  $\alpha$ - $\beta$ -Form besteht.

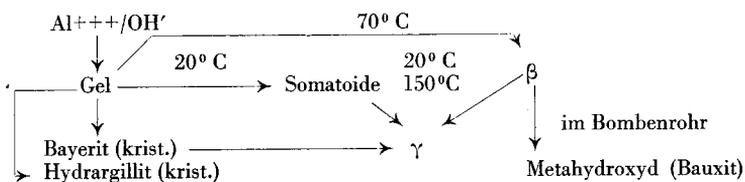
Eine Umwandlung in anderer Richtung, die die Umwandlung in die  $\beta$ -Form konkurrenziert und überschneidet, führt zu einem säure- und alkaliunlöslichen, kristallinen Material von der Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , dem Bayerit.

Als weiterer Zwischenstoff existiert ein  $\gamma$ -Hydroxyd, das als disperser Bayerit in  $\beta$ -Hydroxyd eingelagert identifiziert wurde. Er kann aus Somatoiden durch Einwirkung von Hydroxylionen entstehen.

Den kristallinen Hydrargillit erhält man bei längerem Stehen aus Aluminatlösung. Zusammenfassend sei in Tabelle IV der Stammbaum dieser Verbindungen nach *Kohlschütter*<sup>13)</sup> wiedergegeben.

**Tabelle IV**

Umwandlungsschema der verschiedenen Aluminiumoxydhydrate nach Kohlschütter



## B) Die Herstellung von Aluminogel

Der empfindliche Charakter der Aluminiumhydroxydfällungen läßt darauf schließen, daß die Herstellung von Aluminogel von zahlreichen, schwer genau reproduzierbaren Bedingungen abhängt, obwohl allen Verfahren die nämliche Reaktionsgleichung zugrunde liegt:



Von den verschiedenen, das Ergebnis variierenden Bedingungen seien die folgenden erwähnt:

- a) Herstellungsmöglichkeiten
- b) Abhängigkeit vom pH-Wert
- c) Auswaschmethode
- d) Trocknungs- und Aktivierungstemperatur

### I. Herstellungsmöglichkeiten

Bei der Herstellung von Aluminiumhydroxyd kann man entweder von metallischem Aluminium oder Aluminiumverbindungen ausgehen.

#### 1. *Herstellung aus metallischem Aluminium durch Hydrolyse des Amalgams*

Das Metall wird in Gries- oder Blechform mit Natronlauge geätzt und dann mit Quecksilberchloridlösung amalgamiert, wobei sofort Hydrolyse einsetzt<sup>14)</sup>.

#### 2. *Aus Metall durch Elektrolyse*

Die Methode beruht auf der anodischen Auflösung des Metalls unter Fällung der entstehenden Kationen durch gleichzeitig gebildete Hydroxylionen aus Alkalisalzlösung<sup>15)</sup>.

#### 3. *Durch thermische Zersetzung von Aluminiumsalzen*

Zum Beispiel kann Alaun durch stufenweises Erhitzen bis 1000° C zersetzt werden. Das Produkt soll sich durch besonders hohe Aktivität auszeichnen<sup>16)</sup>.

#### 4. *Durch Elektrolyse von Aluminiumsalzen*

*Plotnikow*<sup>16)</sup> elektrolysiert das Sulfat mit Diaphragma unter Zusatz von Alkalisulfaten mit 100%iger Stromausbeute.

#### 5. *Durch Fällung aus Aluminiumsalzen*

Bei Verwendung dieser Methode bestehen die verschiedensten Möglichkeiten, von denen nur einige erwähnt werden sollen. Zum Beispiel durch Fällung:

14) Hahn und Thieler, B. 57, 621 (1924).

15) A. P. 2 043 743.

16) C. 1936 I 4053.

aus sauren Salzen mit Calciumhydroxyd<sup>17)</sup>,  
aus sauren Salzen mit basischen Aluminiumverbindungen<sup>18)</sup>,  
aus sauren Salzen mit Soda<sup>19)</sup>,  
aus Aluminat mit Säuren, z. B. Kohlensäure, Salzsäure<sup>8)</sup>,  
aus sauren Salzen mit Ammoniak.

Ueber diese letzte, am meisten angewandte Methode bestehen unzählige detaillierte Vorschriften. Im allgemeinen wird in der Wärme unter Rühren aus nicht zu konzentrierten Lösungen gefällt. Eine Zusammenstellung findet sich im Buche von *Krczil*<sup>19)</sup>.

## II. Abhängigkeit vom pH-Wert

Ueber den Einfluß des pH-Wertes vor, während und nach der Fällung von Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumsalzlösung mittels verschiedener Fällungsmittel veröffentlichte *Weiser*<sup>20)</sup> folgende Angaben:

Die Größe der primär entstehenden Kristalle von  $\gamma$ -Aluminiumoxydmonohydrat wächst mit steigendem pH-Wert der Lösung, aus der sie ausgefällt werden. In alkalischer Lösung geht die Umwandlung des  $\gamma$ -Aluminiumoxydmonohydrats in  $\alpha$ -Aluminiumoxydtrihydrat ziemlich rasch vor sich.

Bei gleich großem pH-Wert nimmt die Größe der Kristalle bei Anwendung verschiedener Fällungsmittel in folgender Reihenfolge zu: Natriumsulfid, Natriumcarbonat, Ammoniumhydroxyd, Natriumhydroxyd.

Bei der Ausfällung des Aluminiumhydroxyds aus Aluminiumsulfatlösung mittels Natriumcarbonat bei einem pH-Wert von 5,5—6,5 entsteht das am stärksten disperse  $\gamma$ -Aluminiumoxydmonohydrat.

Röntgenaufnahmen von Gelen, die bei einem pH-Wert von weniger als 5,5 ausgefällt worden sind, zeigen einige breite Banden, die nicht mit denen von  $\gamma$ -Aluminiumoxydmonohydrat übereinstimmen. Bei der Ausfällung von Aluminiumhydroxyd aus Sulfatlösung bei einem pH-Wert von unter 5,5 entsteht ein basisches Sulfat von der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Ausfällung von Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumnitrat und Aluminiumchlorid konnten keine basischen Salze nachgewiesen werden, sondern das Gel bestand aus  $\gamma$ -Aluminiumoxydmonohydrat.

Das entstehende basische Sulfat zersetzt sich sehr leicht in Wasser von gleichem oder höherem pH-Wert.

17) D. R. P. 568 916.

18) I.G. Farbenindustrie S. P. 185 935.

19) Krczil, Aktive Tonerde (1939).

20) Ind. Eng. Chem. **32**, 1478 (1946), **33**, 669 (1947).

Das Gel, das mit einem 40 %igen Ueberschuß von Natriumhydroxyd gefällt wurde ( $pH = 8$ ), verwandelte sich in der zum Waschen nötigen Zeit vollständig in  $\alpha$ -Aluminiumoxydtrihydrat.

Bei gleichem  $pH$ -Wert ist die Kristallgröße auch abhängig vom Aluminiumsalz. Aus Aluminiumchloridlösungen entstehen größere Kristalle als aus Aluminiumnitratlösungen und diese sind wieder größer als solche aus Aluminiumsulfatlösungen. Aluminiumsulfat ergibt die stärkst dispersen Gele und somit auch die aktivsten.

Bei niedrigen Konzentrationen der Aluminiumsalzlösung wird die Ausbildung von Kristallen begünstigt, bei hohen Salzkonzentrationen dagegen adsorbiert der entstehende Niederschlag größere Mengen des Anions. Demzufolge wird man für die Fällung eine mittlere Konzentration des Aluminiumsalzes anwenden.

### III. Auswaschmethode

Die Aluminiumhydroxydniederschläge enthalten immer neben überschüssigem Fällungsmittel noch adsorbierte Fremdionen, welche durch Auswaschen aus der Gallerte entfernt werden müssen. Dieser Waschprozeß gestaltet sich auf der Nutsche nicht nur langwierig, sondern ergibt auch ein inhomogenes, geschichtetes Material. Nach D. R. P. 595 859<sup>21)</sup> werden die Niederschläge in dünnen Schichten mit Wasser behandelt, wobei es aber nötig ist, das Gel zuerst absitzen, d. h. im alkalischen Medium altern zu lassen. Nach D. R. P. 601 152<sup>12)</sup> wird vorgeschlagen, den Niederschlag auszufrieren; dieser nimmt aber nach dem Ausfrieren feinpulverige Form an, was für die dynamische Gastrocknung ungünstig ist (Strömungswiderstand).

Wie Versuche zeigten, lassen sich die meisten Niederschläge in einem Baumwollsack ohne zu große Verluste auswaschen. Diese Methode hat auch den Vorteil, daß das Gel dabei noch umgerührt werden kann, was die Geschwindigkeit des Auswaschens stark erhöht. Nur Gele, die unter Rückfluß gekocht wurden, lassen sich nach dieser Methode nicht auswaschen, da sie durch das Gewebe des Baumwollstoffes durchgehen. Körnige, d. h. nicht gallertige Gele können ebensogut auf der Nutsche ausgewaschen werden. Diese Auswaschmethode ergibt somit schon eine kleine Klassierungsmöglichkeit. Ein Gel, das durch den Stoff durchläuft, ist hochdispers und wird glasiges Aussehen haben; ein Gel hingegen, bei dem das Washwasser zu schnell durchläuft, ist körnig und ergibt beim Trocknen ein Pulver.

21) I. G. Farbenindustrie A. G. D. R. P. 595 859.  
D. R. P. 601 152.

#### IV. Trocknungs- und Aktivierungstemperatur

Um homogenes Material zu erhalten, muß beim Trocknen auch die Temperaturverteilung im Innern des Gutes homogen sein. Aus diesem Grunde darf die Temperatur beim Trocknen nur langsam gesteigert werden. Automatisch ergibt sich daraus die Aufteilung in eine Trocknungs- und eine Aktivierungs-Periode.

Während die primäre Wasserabspaltung zunächst zum Bauxit führt, ruft die weitere Trocknung die adsorptiven Eigenschaften hervor und wird daher als Aktivierung bezeichnet. Ueber die Höhe der Aktivierungstemperatur werden die verschiedensten Angaben gemacht. Fest steht, daß die Entwässerung erst bei 1000° C beendet ist. Es besteht aber auch dann noch eine gewisse Aktivität, die sich in einer gewissen Hygroskopizität äußert. Totgebrannt ist das Hydroxyd erst bei 1200° C, d. h. bei der Temperatur, die zur Schmelzelektrolyse angewandt werden muß.

Eine zahlenmäßig exakte Abhängigkeit des Wassergehaltes von der Temperatur läßt sich nicht aufstellen, da noch verschiedene andere mitbestimmende Faktoren von Einfluß sind. Es sind dies:

Geschwindigkeit der Wärmezufuhr,  
umgebendes Milieu,  
Dispersitätsgrad,  
Natur des Ausgangsmaterials (verschiedene Hydroxyde).

Zuerst wird die gewaschene Gallerte bei etwa 80° C vorgetrocknet und, nachdem die ganze Masse gleichmäßige Temperatur aufweist, bei 120° C fertig getrocknet. Eine zu rasche Steigerung der Temperatur bewirkt, daß das Gut außen sandig wird.

Ueber die Aktivierungstemperatur finden sich in der Literatur die verschiedensten Angaben, welche zwischen 100 und 800° C schwanken. Fest steht, daß der größte, im ausgewaschenen Gel noch enthaltene Anteil Wasser entfernt werden muß, um aktive Gele zu erhalten. Dabei ist aber eine vollständige Entwässerung nicht nur nicht nötig, sondern sogar schädlich, denn die Adsorptionsleistung eines Tonerdegels nimmt bei abnehmendem Wassergehalt nur bis zu einem bestimmten Wassergehalt zu. Bei weiterer Trocknung sinkt dann die Adsorptionsleistung rasch ab.

*Dover* und *Marden*<sup>22)</sup> fanden zuerst eine Temperatur von 100° C und später von 500° C am vorteilhaftesten. *Perry*<sup>23)</sup> hat eine Temperatur von 200° C vorgeschlagen, während die *Silica Gel Corporation*<sup>24)</sup> die Aktivie-

22) Am. Soc. **39**, 609 (1917).

23) Journ. physical. Chem. **29**, 1462 (1925).

24) D. R. P. 534 905.

rung durch dreistündiges Erhitzen des Gels im Luftstrom bei 315° C vor-  
 nimmt. *Munroe* und *Johnson*<sup>25)</sup> wiederum aktivieren das Tonerdegel  
 durch Erhitzen auf 400° C. In bestimmten Fällen sind sogar noch höhere  
 Temperaturen (bis 1000° C) zur Aktivierung empfohlen worden<sup>26)</sup>, doch  
 tritt hier sicherlich schon eine Sinterung und damit zusammenhängend  
 eine Verkleinerung der wirksamen Oberfläche ein. Um einem zu weit-  
 gehenden Zerfall der Gallerte beim Trocknen vorzubeugen und den Anteil  
 an pulverförmigem Gel möglichst niedrig zu halten, trocknen *Griesbach*  
 und *Röhre*<sup>27)</sup>, bei langsam ansteigenden Temperaturen, d. h. stufenweise.  
*Wilson*<sup>28)</sup> gibt für die erste Stufe 110° C und für die zweite 150° C im  
 Vakuum an. *Miller*<sup>29)</sup> wiederum schlägt vor, heiße trockene Luft über die  
 Gallerte zu blasen, und zwar zuerst bei einer Temperatur von 120° C und  
 später bei 280° C. *Barnitt*<sup>30)</sup> trocknet bei 350° C.

*Fricke* und *Niermann*<sup>31)</sup> bestimmten den Wassergehalt von auf ver-  
 schiedene Temperaturen erwärmtem Böhmit und erhielten nachfolgende  
 Werte:

2 Tage	bei 50° C	25,1 %	Wasser
2 Stunden	bei 400° C	5,2 %	Wasser
6 Stunden	bei 500° C	1,79%	Wasser
2 Stunden	bei 600° C	1,35%	Wasser
6 Stunden	bei 600° C	0,80%	Wasser
2 Stunden	bei 800° C	0,60%	Wasser
6 Stunden	bei 800° C	0,40%	Wasser

*Biltz*<sup>32)</sup> bestimmte den Wassergehalt von Aluminiumhydroxyd A nach  
 dem Trocknen bei verschiedenen Temperaturen:

10 Stunden	bei 600° C	3,422%	Wasser
4 Stunden	bei 850° C	3,429%	Wasser
4 Stunden	bei 900° C	3,440%	Wasser

Nach *Thibon*<sup>33)</sup>, der in einer größeren Versuchsreihe die Tempera-  
 turen zwischen 300—360° C und die Zeit von 15 Minuten bis 1 Stunde  
 variierte, liegt das Optimum bei einer Aktivierungszeit von 30 Minuten

25) Ind. Eng. Chem. **17**, 88 (1925).

26) Wood, Ind. Eng. Chem. **18**, 169 (1926).

27) D. R. P. 436 671.

28) A. P. 1 540 446.

29) A. P. 1 674 558.

30) A. P. 1 868 869.

31) B. **70**, 2318 (1937).

32) Z. anorg. Chem. **186**, 375 (1930).

33) Chim. et Ind. **57/II**, 117 (1947).

und einer Temperatur von 310° C. Er faßte die Resultate über die Zusammensetzung der Gele bei verschiedenen Restwassergehalten in einer Tabelle zusammen. Bei 8% Restwassergehalt (Glühverlust) besteht das Gel aus 50,6% Böhmit und 49,4%  $\gamma$ -Aluminiumoxyd.

### C) Adsorptive Eigenschaften

Das Trocknungsvermögen und die Trocknungsleistung eines Adsorptionsmittels sind zur Hauptsache gegeben durch vier Faktoren:

- a) Trocknungsgrad oder Trocknungsintensität
- b) Trocknungsgeschwindigkeit
- c) Adsorptionskapazität
- d) Regenerierungsfähigkeit

Der erreichbare Trocknungsgrad ist bedingt durch die Gleichgewichtsbeladung. Er ist also abhängig von der Feuchtigkeitskonzentration und vom Verhältnis der Feuchtigkeitsmenge zur vorhandenen Trocknungsmittelmenge. Man hat demnach zu unterscheiden zwischen Trocknungsgrad am Anfang, im Verlauf und am Ende der Adsorption. Der Anfangstrocknungsgrad ist gegeben durch den Wasserdampfdruck, den das vorbereitete Adsorptionsmittel noch aufweist. Bis zur Sättigungsbeladung nimmt die Trocknungsintensität allmählich ab bis auf den Wert Null.

Je größer die Adsorptionsgeschwindigkeit, umso länger wird der Anfangstrocknungsgrad auf gleicher Höhe bleiben. Für feste Adsorptionsmittel ist der erreichbare Trocknungsgrad praktisch 100%. Nach Angaben von *Stähler*<sup>34)</sup> kann die Wasserdampfkoncentration mit Phosphor-pentoxyd bis auf 0,025 mg, mit Schwefelsäure bis etwa 0,15 mg, mit Calciumchlorid bei 20° C auf 1,5 mg und mit Aluminogel auf 0,001 mg pro Liter Gas herabgesetzt werden.

Der Verlauf des Trocknungsgrades wird auch stark beeinflußt von der durch den Trocknungsprozeß entwickelten Wärmemenge, wodurch die Temperatur des Trocknungsmittels besonders am Anfang mehr oder weniger erhöht wird. Bei den festen Adsorbentien setzt sich die entwickelte Wärme zusammen aus der Reaktionswärme, der Lösungswärme und der Kondensationswärme. Bei den flüssigen Sorbentien tritt noch die Verdünnungswärme und die Hydratationswärme dazu. Je nach dem Ausmaß der Kühlung, der Größe der Adsorptionsgeschwindigkeit, der Dampfkonzentration, der Adsorbensmenge und der Strömungsgeschwindigkeit bedingt dies eine mehr oder weniger starke Temperaturerhöhung.

34) Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, Seite 572, 2. Aufl.

Aluminogel ist ein festes Trocknungsmittel, das verschiedene für ein Trocknungsmittel sehr günstige Eigenschaften aufweist. Es ist chemisch inaktiv, wirkt nicht korrodierend, ist nicht giftig, unlöslich in Wasser und neutralen Lösungen, besitzt eine große Festigkeit und eine große mechanische Widerstandsfähigkeit.

Aluminogel gleicht dem Phosphorpentoxyd und andern viel gebrauchten Trocknungsmitteln, übertrifft dieselben aber in manchem, indem es ihre Nachteile nicht hat. *Barnitt*<sup>35)</sup> hat Aluminogel, Phosphorpentoxyd, 96%ige Schwefelsäure, Calciumchlorid und Magnesiumperchlorat bezüglich ihres Trocknungsvermögens miteinander verglichen. Zu diesem Zwecke schaltete er die verschiedenen Trocknungsmittel hintereinander und wählte verschiedene Reihenfolgen. In Tabelle V sind die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt.

**Tabelle V**  
Trocknungsvermögen verschiedener Adsorbentien

Angewendete Menge Trocknungsmittel:				Aluminogel	10,52 g		
				Phosphorpentoxyd	2,50 g		
				Schwefelsäure	7,24 g		
				Calciumchlorid	10,27 g		
Reihenfolge der Sorbentien				Wasseraufnahme von Probe			
				1.	2.	3.	4.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99,9	—0,1	—	0,2%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	95,2	4,7	0,1	0,0%
CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	95,1	0,3	4,6	0,0%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,8	0,1	0,3	1,8%

Fig. 1 gibt eine Uebersicht über die Wasseraufnahme von verschiedenen Trocknungsmitteln im statischen Versuch. Die verschiedenen Trocknungsmittel wurden zu diesem Zwecke mit Kupfersulfatpentahydrat zusammen in Exsikkatoren gebracht. Je nach der Aktivität des Adsorptionsmittels entzog dasselbe dem Kupfersulfat das Kristallwasser. Wie der Kurvenverlauf in Fig. 1 zeigt, geht die Adsorption zuerst ganz lang-

35) Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2, 355 (1930)

sam vor sich, um nach einiger Zeit ziemlich rasch dem Maximum zuzuschreiten. Die Kurve für Aluminogel zeigt, daß dieses Trocknungsmittel eine ziemlich große Aktivität aufweist. Ueberdies hat es aber noch die Vorteile, daß es nicht wie Phosphorpentoxyd gefährlich zu handhaben ist und sich auch nicht wie Calciumchlorid oder Aetznatron während der Adsorption verflüssigt. Das Volumen der Aluminogelkörner verändert sich während der Adsorption nicht oder nur unmerklich. Unter den in Tabelle VI aufgeführten Bedingungen adsorbiert das Aluminogel den Wasserdampf mit einem Trocknungsgrad von 100 %, bis es ca. 12—14 % seines Eigengewichtes aufgenommen hat. Nachher fällt das Adsorptionsvermögen ziemlich rasch ab. Durch Erhitzen auf Temperaturen von 150—200° C kann das Gel wieder aktiviert werden, während die eigentliche Aktivierung bei der Herstellung vorteilhaft bei 300° C vorgenommen wird. Nach dem Erkalten weist das Gel praktisch wieder das ursprüngliche Trocknungsvermögen auf.

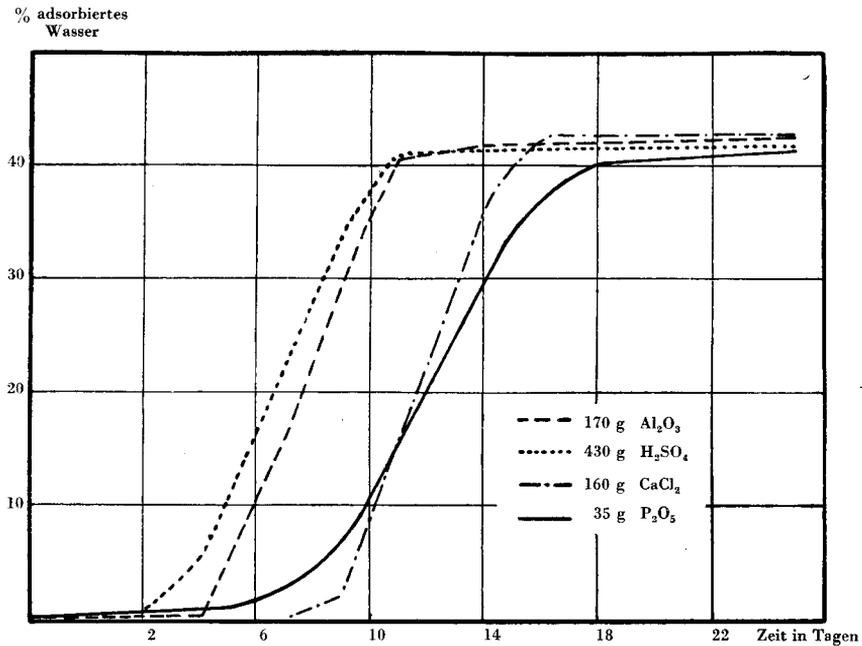


Fig. 1 Entwässerung von Kupfersulfatpentahydrat über verschiedenen Trocknungsmitteln

Nach *Mantell*<sup>36)</sup> hat Aluminogel folgende Eigenschaften:

**Tabelle VI**

Scheinbare Dichte . . . . .	1,6 g/ccm
Spezifisches Gewicht . . . . .	3,25—3,35 g/ccm
Schüttgewicht . . . . .	800 kg/m <sup>3</sup>
Durchschnittliche Porosität . . . . .	51 %
Aktivierung . . . . .	direkt mit vorgewärmter Luft oder anderen Gasen, indirekt mit elektrischer Heizung. Aktivierung bei 200—315° C
Reaktivierung . . . . .	Reaktivierung bei 175—200° C
Strömungsgeschwindigkeit . . . . .	1,6—3,2 m <sup>3</sup> /Stunde und kg bzw. 12,5—50 cm/sec
Wasseraufnahme bis zum Durchbruch . . . . .	12—14 % bei 15—25° C
Techn. Durchführung . . . . .	Vertikale Kolonne

*Derr*<sup>37)</sup> untersuchte die Temperaturverhältnisse in einem ungekühlten Aluminogeladsorptionsturm. Die Adsorptionswärme wird im Gel zurückgehalten und das Gel erwärmt sich dort am stärksten, wo am meisten Wasser adsorbiert wird. Dabei bleibt die Temperatur des ausströmenden Gases während langer Zeit niedrig und fängt dann an zu steigen. Das Gas wird 100 %ig getrocknet, bis die Temperatur des ausströmenden Gases

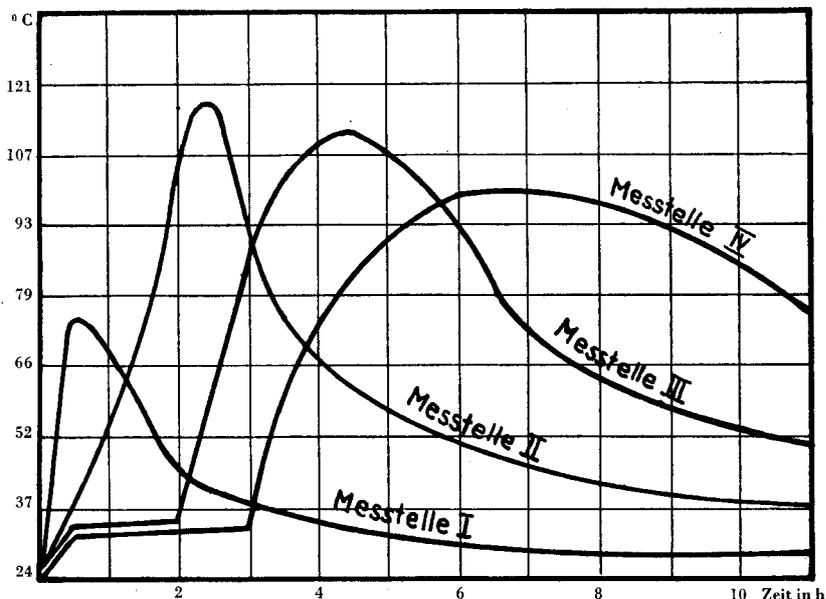


Fig. 2 Temperaturverhältnisse in einem ungekühlten Adsorptionsturm

36) Adsorption (1945) Chemical Engineering Series.

37) Ind. Eng. Chem. **30**, 384 (1938).

nach Erreichen des Maximums wieder abzusinken beginnt. In der Fig. 2 finden sich die Resultate für diesen Adsorptionsturm von 80 cm Höhe und 32 cm Durchmesser, durch welchen Luft mit einem Wassergehalt von  $20 \text{ g/m}^3$  bei  $20^\circ \text{ C}$  mit einer Geschwindigkeit von  $320 \text{ lt/h}$  und kg Gel strömt.

Angaben über den Zusammenhang zwischen Wasserdampf in der Luft und dem Partialdruck des am Gel adsorbierten Wassers fehlen. Hier ist noch die Arbeit von *Munroe* und *Johnson*<sup>38)</sup> zu erwähnen. Ihre Messun-

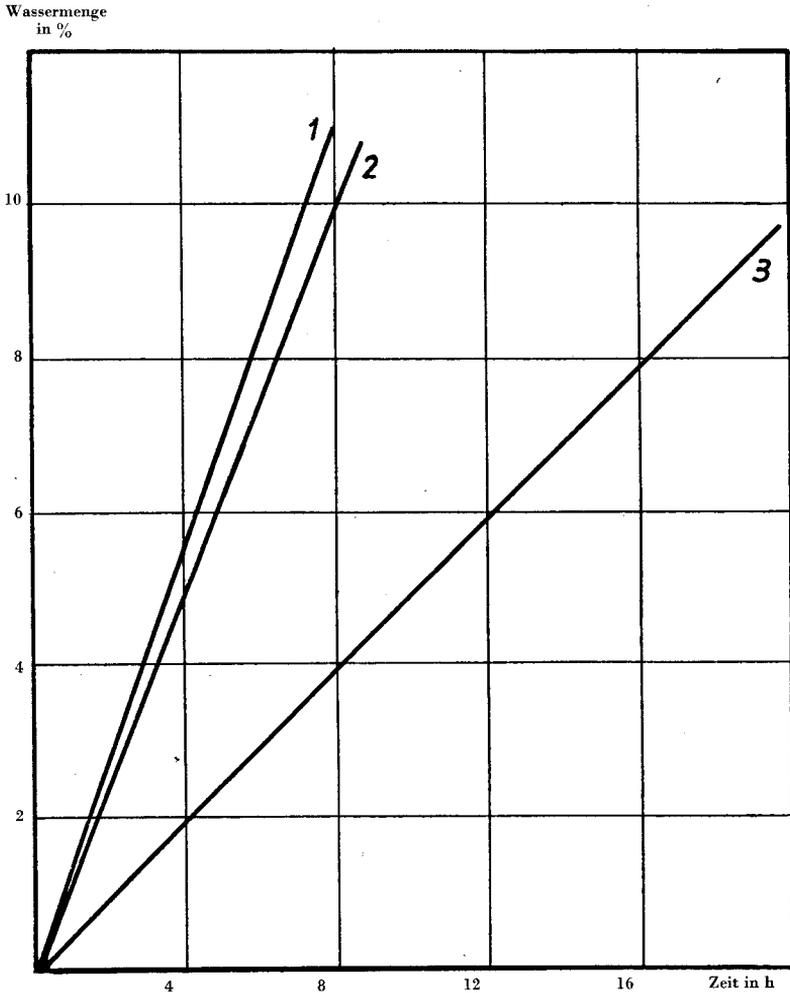


Fig. 3 Adsorption bei verschiedenen Wasserdampfgehalten und Strömungsgeschwindigkeiten

gen wurden bei 40, 50, 60 und 80° C ausgeführt und sie scheinen die Trouton'sche Regel zu bestätigen, daß die adsorbierte Wassermenge nur vom Wasserdampfdruck, in diesem Falle der relativen Feuchtigkeit, abhängt und dagegen unabhängig von der Temperatur des Adsorbens ist.

Fig. 3<sup>38)</sup> gibt eine Uebersicht über die isotherme Adsorption bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten und verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß bei den verschiedenen Bedingungen ungefähr gleich große Mengen Wasser adsorbiert werden.

Weitere Angaben über Trocknungsbedingungen finden sich bei *Derr*<sup>37)</sup>. Eine große Anzahl von Literaturangaben zeigen, daß ein Gas mit Aluminogel auf einen Wassergehalt von 0,002 bis 0,005 mg Feuchtigkeit pro Liter getrocknet werden kann. Das entspricht einem Taupunkt von —70 bis —64° C. Es sind dies Werte, die keine weiteren Vorsichtsmaßnahmen bedingen, sondern immer erreicht werden, bis der Partialdruck in die Nähe des Durchbruches rückt. Bei Kleinversuchen ergibt sich die Norm, daß die Säule 3—4mal so hoch sein soll wie ihr Durchmesser. Für größere Versuche, empfehlen sich Trockentürme von 1,2—2,8 Meter Durchmesser; die Höhe des Turmes wird nach dem zulässigen Strömungswiderstand gewählt. Die besten Trocknungsbedingungen ergeben sich bei Temperaturen zwischen 0 und 35° C und Strömungsgeschwindigkeiten von 600 bis 1200 Liter pro Stunde und kg Gel. Dies entspricht bei Versuchen mit 40—50 ccm Gel einer Strömungsgeschwindigkeit von 25—50 l/h.

## D) Beurteilung von Aluminogel

### I. Physikalische Eigenschaften

#### *Außeres Aussehen:*

Ein Aluminogel kann faserig, sandig, kreidig, muschelrig oder perlmutterartig sein. Je nach dem Verwendungszweck ist die eine oder die andere Form erwünscht. Zur Gastrocknung sind zum Beispiel glasige oder muschelrige Formen geeignet, denn das Gel muß eine gewisse Korngröße haben, damit der Strömungswiderstand nicht zu groß wird.

Die *Dichte* (das wirkliche spezifische Gewicht)

gibt an, wieviel 1 ccm Gel, ohne Poren gedacht, wiegen würde. Die Bestimmung erfolgt pyknometrisch mit Wasser, welches die Poren füllt. Die Dichte ist abhängig von der Entwässerungstemperatur (Aktivierungs-

38) J. Phys. Chem. **30**, 172 (1926).

temperatur) und beträgt für Aluminogel im Mittel 3,35—3,5 g/ccm. Sie wird größer mit der Abnahme des Wassergehaltes und dementsprechend mit der Erhöhung der Aktivierungstemperatur.

Das *scheinbare spezifische Gewicht*:

Es ist das Gewicht der Volumeneinheit einschließlich der Poren. Es wird pyknometrisch mit Quecksilber bestimmt, da dasselbe nicht in die Poren eindringt und beträgt etwa 1,6—1,8 g/ccm.

Das *Schüttgewicht*:

Es ist das Gewicht der Volumeneinheit der lose gepackten Gelstücke. Diese Angabe ist für die Adsorptionstechnik wichtig, da von einem Adsorbens ein möglichst hohes Aufnahmevermögen pro Raumeinheit verlangt wird. Es wird bestimmt durch Auswiegen eines bestimmten Volumens. Das Schüttgewicht ist demnach abhängig von der Korngröße und dem scheinbaren spezifischen Gewicht und wird in g/dl angegeben. Für Aluminogel beträgt es im Durchschnitt 75—95 g/dl.

Die *Porosität*

wird bestimmt aus den beiden spezifischen Gewichten und bedeutet das prozentuale Verhältnis des Porenvolumens zum Gesamtvolumen.

$$P (\%) = \frac{100 (d_W - d_S)}{d_W} = \frac{\text{Gesamtvolumen} \cdot 100}{\text{Porenvolumen}}$$

## II. Grundbegriffe der Adsorptionstechnik

Der *Adsorptionswert* oder die *Beladungshöhe* ist die nach Erreichung des Gleichgewichtes aufgenommene Menge Adsorptiv in g/100 g Gel oder g/100 ccm Gel.

Wird ein Adsorptiv mittels eines Trägergases durch das Adsorptionsmittel geleitet, so versteht man unter *Durchbruch* die Menge Adsorptiv, die aufgenommen wird, bis die ersten Spuren desselben im Austrittsgas erscheinen. Die dabei verflossene Zeit heißt *Resistenzzeit* und die Menge auch *Filtergrenzwert*. Letzterer liegt unter dem Adsorptionswert, weil beim Durchbruch am Austrittsende der Säule das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Der *Sättigungswert* in g/100 g oder g/100 ccm ist jene maximale Menge, die bei bestimmter Temperatur adsorbiert werden kann. Sie wird im statischen Versuch bestimmt. Das Gel wird hierbei offen einer ruhenden Gasatmosphäre ausgesetzt. Hier ist die Adsorption stark temperaturabhängig und es muß daher in einem Thermostaten gearbeitet werden. In bestimm-

ten Intervallen wird die aufgenommene Menge durch Wiegen bestimmt, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Daher gilt folgende Beziehung:

$$w = 100 \frac{f}{f_S} = 100 \frac{p}{p_S}$$

wobei  $w$  = relative Feuchtigkeit  
 $p$  = Partialdruck des Wassers (mm Hg)  
 $p_S$  = Sättigungsdruck des Wassers  
 $f$  = Wasserdampfgehalt  
 $f_S$  = Wasserdampfgehalt bei Sättigung

Zur Einstellung eines bestimmten Wasserdampfdruckes wurde von *Berl*<sup>40)</sup> eine bequeme Methode beschrieben, die auf der Wasserdampftension der Schwefelsäure beruht. Mit verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen läßt sich jede gewünschte relative Feuchtigkeit bequem einstellen, wenn dafür Sorge getragen wird, daß nur geringe Gehaltsschwankungen möglich sind, d. h. relativ große Mengen Schwefelsäure verwendet werden.

## E) Die Adsorptionsprüfungsmethodik

### I. Allgemeine Gesichtspunkte

Ueber die Eignung und Qualität eines Adsorbens entscheiden die physikalischen und adsorptiven Eigenschaften.

Für die Prüfung der Adsorptionsfähigkeit beanspruchen vom praktischen Gesichtspunkt aus die folgenden Adsorptionseigenschaften das besondere Interesse:

1. Adsorptionskapazität
2. Trocknungswirkungsgrad
3. Adsorptionsgeschwindigkeit

Mit der Bestimmung zweier grundlegender Adsorptionskurven wird das Wesentliche dieser Haupteigenschaften erfaßt, nämlich durch die Adsorptionsisotherme, den Punkten der zu jeder Dampfkonzentration gehörenden Sättigungsbeladungen bei konstanter Temperatur, und der Trocknungsgradkurve, dem zeitlichen Verlauf des Trocknungsgrades bei konstanter Dampftension.

40) Z. anorg. Chem. **171**, 102 (1928)

Um richtige Vergleiche ziehen zu können, sind die Prüfgele noch durch einige physikalische Merkmale zu charakterisieren, hauptsächlich durch Korngröße, Siebanalyse, Schüttgewicht und durch die relative Porengröße.

Die Prüfung des Wasserdampf-Sättigungswertes allein genügt nämlich nicht zur Beurteilung eines Gels. Die auf Grund einer solchen Wahl getroffene Auslese könnte ganz ein falsches Bild ergeben. Der Grund liegt darin, daß sich die Trocknungsgradkurven verschiedener Gele für einen gegebenen Dampfdruck überschneiden können, z. B. bei eng- und weitporen Silicagelen.

## II. Messung der Adsorptionsfähigkeit

Die Messung der Adsorptionsfähigkeit kann nach folgenden prinzipiellen Methoden erfolgen:

1. nach der statischen Methode
  - α) im Vakuum
  - β) in Fremdgasatmosphäre
2. nach der dynamischen Methode

### 1. Die statische Methode

Die Adsorptionsfähigkeit nach diesem Verfahren wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst:

- α) Art und Vorbehandlung des Adsorbens
- β) Art und Partialdruck des Adsorptivs
- γ) Temperatur
- δ) Art und Konzentration des Fremdgases.

Bei Messungen im Vakuum ist das Gleichgewicht viel rascher eingestellt, hingegen bietet die Messung des Adsorbates nach der Exsikkatormethode viel weniger apparative Schwierigkeiten. Für die Bestimmung der Adsorptionswerte nach der statischen Methode sind in der Literatur verschiedene Apparaturen beschrieben worden<sup>41)</sup>.

### 2. Die dynamische Methode

Bei der dynamischen Methode wird ein mit Dampf bestimmten Partialdruckes beladenes Trägergas mit gewählter Geschwindigkeit durch eine gegebene Adsorbenschicht bis zum Durchbruch oder bis zur Gleichgewichtseinstellung hindurchgeleitet.

- 41) G. C. Schmidt, Z. physikal. Ch. **91**, 103 (1916).  
H. S. Harned, Am. Soc. **42**, 372 (1920).  
Bemmelen, Z. anorg. Ch. **5**, 466 (1894), **13**, 233 (1897).  
B. Gustaver, Kolloidchem. Beih. **15**, 185 (1922).

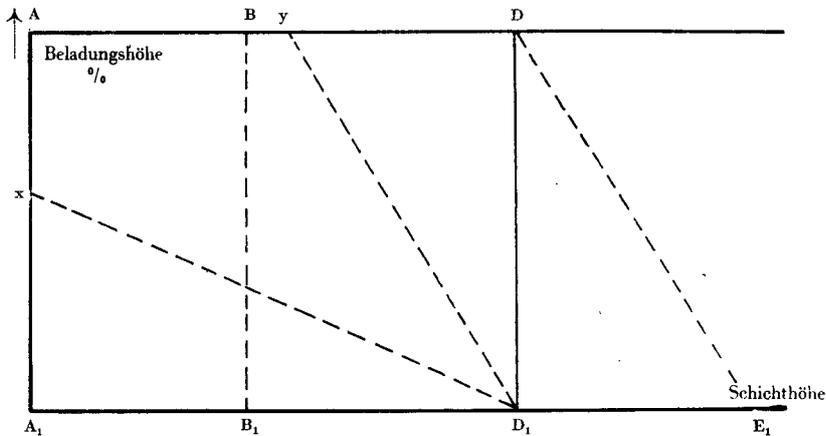


Fig. 4 Gegenseitige Beziehung von Filtergrenzwert und Sättigungswert

Dabei bestehen die gleichen Abhängigkeiten wie bei der statischen Methode. Die Durchbruchbeladung ist weiter abhängig von:

- α) der Form der Adsorbenschicht
- β) der Strömungsgeschwindigkeit

Der Filtergrenzwert und der Sättigungswert stehen in einem gewissen Verhältnis zueinander, das von der Steilheit der Abfallkurve  $BD_1$  abhängt (Fig. 4). Ist diese Kurve sehr steil  $yD_1$ , dann ist der Durchbruchwert nur wenig kleiner als der Sättigungswert, d. h. die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist sehr groß. Das andere Extrem liegt bei sehr flacher Abfallkurve  $xD_1$ , wo der Sättigungswert an keiner Stelle der Adsorbenschicht erreicht wird.

Im praktischen Fall ist beim Durchbruch ein Teil der Adsorbenschicht mit Dampf gesättigt  $AA_1BB_1$ , während in der Zone  $BB_1DD_1$  die Dampfkonzentration von der Sättigungsbeladung bis auf Null sinkt.

Der ungesättigte sowie der gesättigte Anteil des Filtergrenzwertes lassen sich nun aus der beim Durchbruch  $AA_1BD_1$  und der bei der Sättigung  $AA_1DD_1$  aufgenommenen Dampfmenge, sowie aus der bis zur Sättigung durchgeleiteten Gesamtdampfmenge  $AA_1DE_1$  berechnen.  $A_D$  sei der Filtergrenzwert,  $A_S$  der Sättigungswert und  $E$  die Gesamtdampfmenge, dann ist der ungesättigte Anteil des Filtergrenzwertes:

$$n = E - A_S$$

und der gesättigte Teil  $m$  des Filtergrenzwertes ergibt sich aus der Differenz:

$$m = A_D - n$$

Diese Zahlen ermöglichen nun bei einer vorliegenden Adsorbenschicht S denjenigen Schichtteil G zu bestimmen, welcher beim Durchbruch mit Dampf gesättigt ist:

$$G = \frac{m \cdot S}{A_S}$$

Aus der Differenz der Gesamtschichtlänge S und der gesättigten Schichtlänge G resultiert die ungesättigte Schichthöhe U:

$$U = S - G$$

Stellt der gesättigte Teil des Filtergrenzwertes m einen positiven Wert dar, so kann für eine vorgegebene Dampfkonzentration für beliebige Dampfmengen x, die größer als der ungesättigte Anteil des Filtergrenzwertes sein müssen, die zur quantitativen Adsorption erforderliche Schichtlänge y errechnet werden:

$$y = \frac{x - n}{m/G} + U$$

Die zur Untersuchung der Aufnahmefähigkeit von Dämpfen nach dem dynamischen Prinzip angewendeten Apparaturen bestehen zur Hauptsache aus folgenden Vorrichtungen:

- α) zur Herstellung, Entnahme und Reinigung des Trägergases
- β) zur Messung der Beladung des Trägergases
- γ) zur eigentlichen Adsorption und
- δ) zur Messung der Dampfkonzentration im Austrittsgas.

# Experimenteller Teil

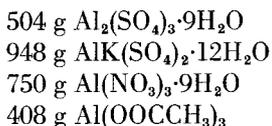
## A) Herstellung der Versuchsgel

### I. Allgemeines

Für die Herstellung der Gele können prinzipiell die folgenden zwei Möglichkeiten gebraucht werden. Man geht entweder von ein und demselben Ausgangsprodukt aus und fällt das Tonerdehydrat unter Variierung der Bedingungen für die Fällung, das Auswaschen, das Trocknen, das Aktivieren etc. oder man wählt verschiedene Ausgangsprodukte und gestaltet die Ueberführung in das Aluminogel möglichst einheitlich. Im ersten Fall liegt somit der Schwerpunkt vor allem in der Art der Darstellung, während beim zweiten Verfahren mehr Gewicht auf die Eigenschaften der Ausgangsstoffe gelegt wird.

Allen Herstellungsmethoden liegt stets dasselbe einfache Prinzip zugrunde:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wird aus einem sauren Aluminiumsalz bzw. einem basischen Aluminat durch Zugabe von Lauge bzw. Säure als voluminöse Gallerte ausgefällt, die unter bestimmten Bedingungen gewaschen, getrocknet und aktiviert wird.

Als Ausgangssalze gelangten die technischen Handelsprodukte zur Anwendung, und zwar stets in solchen Mengen, daß jeweils 1 Mol Aluminiumoxyd erhalten wurde. Es entspricht dies folgenden Mengen:



Die Aluminiumchloridlösung wurde hergestellt durch Auflösen von Aluminiumspänen in Salzsäure, die Aluminatlösung durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in heißer Natronlauge.

Zur *Fällung* des Aluminiumhydroxydes wurde die warme Aluminiumsalzlösung bzw. das Ammoniakwasser zur Ammoniaklösung bzw. der Aluminiumsalzlösung zugegeben und während dieser Zeit möglichst gut gerührt. Das *Auswaschen* des Niederschlages erfolgte mit wenigen Ausnahmen in einem Filtersack, da der Waschprozeß auf der Nutsche viel zu lange dauert und das Gel zudem bei dieser Waschart geschichtet wird. Das ausgefallene Tonerdehydrat wurde in den an einem Ring (Fig. 5) aufge-

hängten baumwollenen Filtersack gebracht und der sich darin befindliche Rührer laufen gelassen. Als Waschflüssigkeit diente Leitungswasser von 50—60 ° C, das oben in den Sack floß. Zur Einhaltung eines gewissen Niveaus im Waschsack war dabei ein Strom von etwa 1 Liter Wasser pro Minute erforderlich. Das Erwärmen des Waschwassers erfolgte kontinuierlich in einer Schlange aus 4 m Weichkupferrohr von 10 mm Durchmesser, die sich in einem gasbeheizten, kleinen Schamotteofen befand. Auf diese Weise konnte eine Fällung in etwa 3 Stunden anionenfrei gewaschen werden. Sobald die Prüfung auf das auszuwaschende Anion negativ ausfiel, wurde die Wasserzufuhr abgestellt und das sich im Sack befindliche Wasser ablaufen gelassen. Der Niederschlag wog dann noch ungefähr 1 kg, was einem Wassergehalt von ungefähr 90 % entsprach. Davon konnte durch leichtes *Pressen* in einem Preßtuch ca. 70 % entfernt werden. Dieses Pressen hat auch den Vorteil, daß der Niederschlag nachher beim Trocknen weniger dazu neigt, zu Pulver zu zerfallen. Der durch Pressen roh getrocknete Aluminogelkuchen wurde dann langsam getrocknet und schrumpfte dabei noch einmal um ca. 50 % zusammen. Da von der Geschwindigkeit des *Trocknens* und der Höhe der Trocknungstemperatur die Eigenschaften der fertigen Gele wesentlich abhängig sind, mußte hiebei die größte Sorgfalt angewendet werden. Daher wurde dieser Prozeß in mehrere Stufen aufgeteilt.

1. Entfernung der Hauptmenge des Waschwassers durch leichtes Pressen.
2. Erste Trocknung des Gelkuchens während 12 Stunden bei 80—90 ° C.
3. Zweite Trocknung des Gels bei 130—140 ° C während 12 Stunden.

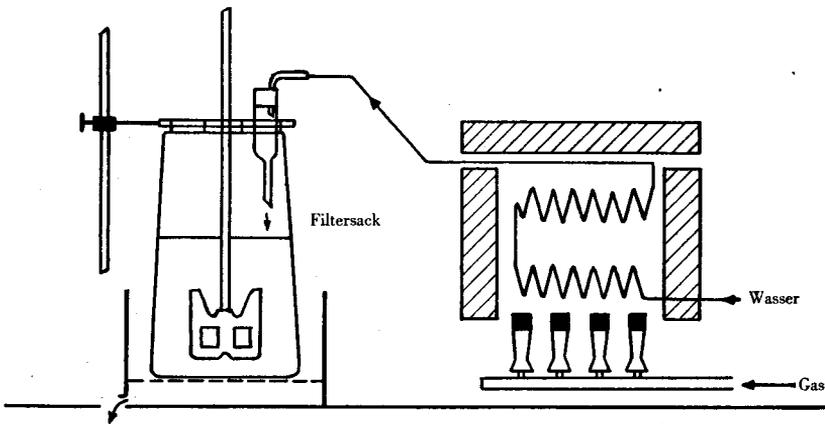


Fig. 5 Auswaschvorrichtung

Das Gel besitzt nach diesen Operationen bereits eine gewisse Aktivität und haftet beispielsweise bereits an der Zunge. Für die eigentliche *Aktivierung* wurde das Produkt zerkleinert, auf eine Korngröße von 1—4 mm ausgesiebt und dann in einem Röhrenofen unter Durchleiten trockener Luft ca. 30 Minuten auf 300° C erhitzt.

Einigen Gelen wurde Siliciumdioxid beigemischt. Dabei zeigte sich, daß die Anwendung von Wasserglas unzuverlässig ist, da bei der Fällung mit Ammoniakwasser mindestens ein Teil der zuvor im sauren Milieu des Aluminiumsalzes ausgeschiedenen Kieselsäure wieder gelöst wurde. Siliciumtetrachlorid wiederum ist in der Anwendung unangenehm und nicht ungefährlich. Als bequeme und billige Substanz wurde in der Folge ein Aethylsilikat von der Formel  $(C_2H_5)_3Si-O-Si(C_2H_5)_3$  verwendet, das von Wasser sofort unter Bildung eines ammoniakunlöslichen Silicagels verseift wird. Die Zumischung erfolgte unter gutem Rühren tropfenweise in die heiße, saure Lösung. Auf diese Weise wurde das entstehende Silicagel sofort gut verteilt, so daß einigermaßen Gewähr dafür bestand, daß bei der gleich darauf folgenden Fällung die Kieselsäure homogen im Aluminiumhydroxyd verteilt wurde.

Die Zumischung von Eisen erfolgte durch Lösen von wasserfreiem Ferrisulfat.

## II. Herstellung der einzelnen Gele

### Versuchsreihe A

Eine Aluminiumsalzlösung mit einem Gehalt von 2% Aluminium wurde auf 60° C erwärmt, in dünnem Strahle unter lebhaftem Rühren in eine 15%ige Ammoniaklösung (50% Ueberschuß) einlaufen gelassen und die auf diese Weise erhaltene Fällung von Tonerdehyd 30 Minuten kräftig gerührt. Dann wurde der Niederschlag, ohne von der Mutterlauge getrennt zu werden, in einen Rundkolben umgefüllt und während 2 Tagen bei leichtem Sieden erhalten. Nach dieser Zeit wurde auf das doppelte Volumen verdünnt und dekantiert. Nach mehrmaligem Dekantieren wurde noch einmal mit frischem Ammoniak verrührt und weiter durch Dekantieren gewaschen. Nach einiger Zeit setzte sich der Niederschlag nur noch ganz langsam ab und schlußendlich blieb die überstehende Flüssigkeit überhaupt trübe und der Niederschlag war eine plastische, durchscheinende Gallerte geworden.

Die aus Aluminiumsulfat erhaltene Gallerte war dabei fast durchsichtig glasig und ganz homogen, während diejenige aus Aluminiumkaliumsulfat noch kristalline Einschlüsse enthielt, die beim Trocknungsprozeß pulverig im Gel zurückblieben. Der aus Aluminiumnitrat gewonnene Niederschlag war milchig trübe, aber ebenfalls homogen, während die aus

Aluminiumchlorid und Aluminiumacetat erhaltenen von denen aus Aluminiumsulfat nicht zu unterscheiden waren.

#### Versuchsreihe B

Eine Aluminiumsalzlösung mit einem Aluminiumgehalt von 2% wurde bei 60° C unter starkem Rühren mit 15%iger Ammoniaklösung (25% Ueberschuß) versetzt. Der Niederschlag wurde sofort in den Filtersack gebracht und mit warmem Wasser ausgewaschen. Bei einem Zulauf von etwa 1 Liter pro Minute erforderte der Waschprozeß ungefähr 3 Stunden. Nach dieser Zeit war das Gel anionfrei gewaschen, d. h. bei Zugabe des entsprechenden Reagens zeigte sich nur noch die gleiche Türbung wie beim einlaufenden Waschwasser. Der Sack wurde dann noch zwei Stunden hängen gelassen, um dem größeren Teil des Waschwassers Zeit zu geben, abzulaufen. Nach dieser Zeit hatte das Gel genügend Festigkeit, daß es auf das Preßtuch gebracht werden konnte. Wie früher beschrieben, wurde dann das Gel leicht gepreßt, um den größten Teil des im Gel eingeschlossenen Wassers zu entfernen. Der Gelkuchen wurde dann getrocknet, zerkleinert und aktiviert.

Das Gelvolumen ist stark abhängig vom verwendeten Aluminiumsalz. Aluminiumsulfat und Kaliumaluminiumsulfat ergeben etwa ein doppelt so großes Gelvolumen wie die andern Aluminiumsalze. Aluminiumchlorid-fällungen weisen das kleinste Volumen auf. Das deutet darauf hin, daß die aus Sulfatsalzen gefällten Gele disperser, d. h. aktiver sind.

#### Versuchsreihen C, D, E, F, G

Die Gele dieser Reihen wurden analog denen der Versuchsreihe B hergestellt. Dabei wurden aber die Konzentrationen der Ausgangslösungen variiert. Da Vorversuche zeigten, daß die Aktivität der Gele absinkt, wenn in saurem Medium gefällt wird, wurden in diesen Versuchsreihen als weiterer Unterschied zu Versuchsreihe B die Aluminiumsalzlösung zur Ammoniaklösung zugegeben.

Tabelle VII gibt eine Uebersicht über die Konzentrationen und die Art der Fällung in den verschiedenen Reihen.

**Tabelle VII**  
Konzentrationsverhältnisse und Art der Fällung in den Versuchsreihen B—G

Versuchsreihe	Vorgelegte Lösung	Aluminiumsalzlösung %-Gehalt Al	Ammoniaklösung %-Gehalt
B	Al-salz	2	15
C	Ammoniak	2	15
D	Ammoniak	1	15
E	Ammoniak	1	25
F	Ammoniak	2	25
G	Ammoniak	4	25

## Versuchsreihe H

Statt mit wässriger Ammoniaklösung kann die Fällung auch mit gasförmigem Ammoniak durchgeführt werden.

In eine 60 ° C warme Aluminiumsalzlösung mit 1 % Aluminiumgehalt wurde unter starkem Rühren Ammoniakgas eingeleitet, bis die Lösung eben neutral oder eher alkalisch war. Wie schon früher erwähnt, sollte sich das Gel nicht oder wenigstens nur kurze Zeit in einem sauren Medium befinden. Aus diesem Grunde muß die Fällung möglichst schnell vorgenommen, d. h. das Gas möglichst rasch eingeleitet werden.

Nach der Fällung wurde das Gel sofort gewaschen, getrocknet und aktiviert. Auch bei dieser Fällungsmethode zeigten die Gelvolumina die gleichen Unterschiede wie in der Versuchsreihe B beschrieben, nur waren diese weniger ausgeprägt.

## Versuchsreihe J

Die Gele dieser Reihe wurden genau gleich wie diejenigen der Reihe H hergestellt, nur wurden Aluminiumsalzlösungen mit einem Aluminiumgehalt von 2 % verwendet.

Die sauren Aluminiumsalze werden in der Regel aus Aluminiumhydroxyd, das aus Bauxit gewonnen wird, hergestellt. Bauxit enthält aber immer Eisen und Silicium, die beide zuerst vom Aluminium getrennt werden müssen, um reines Aluminiumhydroxyd zu erhalten. In einer weiteren Versuchsreihe wurde nun der Einfluß dieser Verunreinigungen auf die Aktivität der Gele näher geprüft. Dieser Punkt ist insofern von Bedeutung, als sich, falls diese Verunreinigungen ohne Bedeutung sind, die Kosten der Herstellung wesentlich verringern, da dann nicht reine Ausgangsmaterialien verwendet werden müssen.

## Versuchsreihe K<sub>1</sub>

Die Versuchsmethodik war die gleiche wie in der Reihe B, nur wurde der Aluminiumsalzlösung, wie früher beschrieben, 3 % Eisen in Form von Eisenhydroxyd und 3 % Silicium in Form von Siliciumdioxyd zugemischt.

## Versuchsreihe K<sub>2</sub>

Zusatz von 3 % Silicium in Form von Siliciumdioxyd.

## Versuchsreihe K<sub>3</sub>

Zusatz von 15 % Silicium in Form von Siliciumdioxyd.

## Versuchsreihe L

In der Literatur finden sich weitaus am meisten Vorschriften über die Fällung des Tonerdehydrates mittels Ammoniak. Es können aber selbst-

verständlich zu diesem Zwecke auch andere Alkalien verwendet werden, wie z. B. Natriumcarbonat.

Zu einer 10%igen Sodalösung wurde bei Zimmertemperatur langsam eine Aluminiumsalzlösung mit 2% Aluminiumgehalt zugegeben und dabei stark gerührt. Die saure Lösung kann nicht zu schnell zugegeben werden, da sonst die entweichende Kohlensäure das Ganze zum Ueber-schäumen bringt. Zur Fällung wurden stöchiometrische Mengen beider Salze verwendet und das Tonerdehydrat nachher sofort ausgewaschen, auf übliche Weise getrocknet und aktiviert.

Tonerdehydrate, die bei weiterer Verarbeitung aktive Tonerdegele ergeben, lassen sich auch aus Natriumaluminatlösungen erhalten, wenn man dieselben mit gasförmigen oder flüssigen Säuren oder auch mit sauren Salzen versetzt. Die adsorptiven Eigenschaften hängen hierbei aber sehr stark von den angewandten Arbeitsbedingungen ab.

Insbesondere scheint die Ausfällung mit Kohlendioxyd oder schwefeliger Säure aussichtsreich, da dies die weitaus billigste Methode zur Gelherstellung wäre.

#### Versuchsreihe M

Anfänglich konnten weder durch Fällung mit Kohlendioxyd noch mit schwefeliger Säure brauchbare Gele hergestellt werden, da dieselben immer pulverig oder sandig anfielen. Nach längeren Versuchen waren einige Bedingungen festgestellt, die eingehalten werden müssen, wenn Gele mit brauchbaren Eigenschaften erhalten werden sollen.

Zur Ausfällung können nur verdünnte Natriumaluminatlösungen verwendet werden, da die Fällung langsam erfolgen muß, um voluminöse, gelartige Niederschläge zu erhalten. Auch in diesem Falle muß der Niederschlag noch stark gepreßt werden, damit er beim Trocknen nicht in Pulver zerfällt. Da ein Gel aber nicht zu stark gepreßt werden sollte, da dadurch die Porenstruktur verändert oder gar zerstört wird, wodurch das Adsorptionsvermögen absinkt, wurde versucht, den Gelen durch Behandlung mit Wasserdampf bei 130—140° C größere Festigkeit zu geben. Die ausgeführten Versuche zeigten aber, daß eine solche Behandlung keinen Einfluß auf die Festigkeit eines Gels hat. Hingegen steigt durch die Behandlung im Autoklaven mit Wasserdampfdruck das Schüttgewicht der Gele etwas. Da die Fällung des Tonerdehydrates langsam vor sich gehen soll, wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet. Schlußendlich wurde folgende Methode angewandt: In die Natriumaluminatlösung wurde bei Zimmertemperatur unter Rühren das Fällungsgas eingeleitet, wobei infolge der freiwerdenden Reaktionswärme die Temperatur etwas anstieg. Sobald der gewünschte pH-Wert erreicht war, wurde der Niederschlag auf der Nutsche gewaschen,

da derselbe immer sehr feinkörnig war, so daß er durch das Stoffgewebe des Waschsackes austreten konnte. Nach dem Waschprozeß wurde das Gel zuerst gepreßt und im Autoklaven mit Wasserdampf behandelt oder umgekehrt, bevor es getrocknet und aktiviert wurde.

#### Versuchsreihe N

In dieser Versuchsreihe wurde das Tonerdehydrat durch Umsetzen von Natriumaluminat mit flüssigen Säuren oder sauren Salzen vorgenommen. Voruntersuchungen zeigten auch hier, daß zur Umsetzung verdünnte Lösungen verwendet werden müssen. Um den Einfluß der Fällungsbedingungen zu untersuchen, wurde jedes Gel zweimal hergestellt und dabei einmal die Aluminatlösung und das andere Mal die Säure vorgelegt. Die Fällungstemperatur betrug  $40^{\circ}$  C. Die vorgelegte Lösung wurde während der Fällung gerührt und das Fällungsmittel in dünnem Strahle zugesetzt. Der Niederschlag wurde nach der Fällung sofort im Waschsack warm ausgewaschen und dann, wie gewohnt, getrocknet und aktiviert.

**Tabelle VIII** Übersicht über die Herstellung der verschiedenen Gele

Versuchsreihe	Gel Nr.	Aluminiumsalz	Aluminiumgehalt %	Fällungsmittel	Vorgelegte Lösung	Fällungstemperatur	Versuchsmethodik
A	1	$Al_2(SO_4)_3$	2	15%ige Ammoniaklösung	Ammoniak	60° C	Kochen während 2 Tagen; Waschen; Trocknen; Aktivieren
	2	$AlK(SO_4)_2$					
	3	$Al(NO_3)_3$					
	4	$AlCl_3$					
	5	$Al(OOCCH_3)_3$					
B	6	$Al_2(SO_4)_3$	2	15%ige Ammoniaklösung	Aluminiumsalz	60° C	Warm waschen; Trocknen; Aktivieren
	7	$AlK(SO_4)_2$					
	8	$Al(NO_3)_3$					
	9	$AlCl_3$					
	10	$Al(OOCCH_3)_3$					
C	11	$Al_2(SO_4)_3$	2	15%ige Ammoniaklösung	Ammoniak	60° C	Warm waschen; Trocknen; Aktivieren
	12	$AlK(SO_4)_2$					
	13	$Al(NO_3)_3$					
	14	$AlCl_3$					
	15	$Al(OOCCH_3)_3$					

Tabelle VIII (Fortsetzung)							
Versuchsreihe	Gel N <sup>o</sup> .	Aluminiumsalz	Aluminiumgehalt %	Fällungsmittel	Vorgelegte Lösung	Fällungstemperatur	Versuchsmethodik
D	16	$Al_2(SO_4)_3$	1	15 %ige Ammoniaklösung	Ammoniak	60° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	17	$AlK(SO_4)_2$					
	18	$Al(NO_3)_3$					
	19	$AlCl_3$					
	20	$Al(OOCCH_3)_3$					
E	21	$Al_2(SO_4)_3$	1	25 %ige Ammoniaklösung	Ammoniak	60° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	22	$AlK(SO_4)_2$					
	23	$Al(NO_3)_3$					
	24	$AlCl_3$					
	25	$Al(OOCCH_3)_3$					
F	26	$Al_2(SO_4)_3$	2	25 %ige Ammoniaklösung	Ammoniak	60° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	27	$AlK(SO_4)_2$					
	28	$Al(NO_3)_3$					
	29	$AlCl_3$					
	30	$Al(OOCCH_3)_3$					
G	31	$Al_2(SO_4)_3$	4	25 %ige Ammoniaklösung	Ammoniak	60° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	32	$AlK(SO_4)_2$					
	33	$Al(NO_3)_3$					
	34	$AlCl_3$					
	35	$Al(OOCCH_3)_3$					

Tabelle VIII (Fortsetzung)							
Versuchsreihe	Gel. Nr.	Aluminiumsalz	Aluminiumgehalt %	Fällungsmittel	Vorgelegte Lösung	Fällungstemperatur	Versuchsmethodik
H	36	$Al_2(SO_4)_3$	1	gasförmiges Ammoniak	Aluminiumsalz	60° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	37	$AlK(SO_4)_2$					
	38	$Al(NO_3)_3$					
	39	$AlCl_3$					
40	$Al(OOCCH_3)_3$						
I	41	$Al_2(SO_4)_3$	2	gasförmiges Ammoniak	Aluminiumsalz	60° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	42	$AlK(SO_4)_2$					
	43	$Al(NO_3)_3$					
	44	$AlCl_3$					
	45	$Al(OOCCH_3)_3$					
K <sub>1</sub> *	46	$Al_2(SO_4)_3$	2	15%ige Ammoniaklösung	Aluminiumsalz	60° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	47	$AlK(SO_4)_2$					
	48	$Al(NO_3)_3$					
	49	$AlCl_3$					
K <sub>2</sub> **	50	$Al_2(SO_4)_3$	2	15%ige Ammoniaklösung	Aluminiumsalz	60° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	51	$AlK(SO_4)_2$					
	52	$Al(NO_3)_3$					
	53	$AlCl_3$					

\* Zumischung 3% Silicium + 3% Eisen

\*\* Zumischung 3% Silicium

Tabelle VIII (Fortsetzung)							
Versuchsreihe	Gel Nr.	Aluminiumsalz	Aluminiumgehalt %	Fällungsmittel	Vorgelegte Lösung	Fällungstemperatur	Versuchsmethodik
K <sub>3</sub> *	54	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2	15%ige Ammoniaklösung	Aluminiumsalz	60° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	55	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					
	56	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>					
	57	AlCl <sub>3</sub>					
L	58	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2	10%ige Sodälösung	Sodälösung	20° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	59	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>					
	60	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>					
	61	AlCl <sub>3</sub>					
M	62		1	CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	Alminatlösung	Zimmertemperatur	Einleiten von Gas bis pH 7; Auswaschen; Pressen 300 atm.; Autoklavbehandlung 140° C.
	63		1				
	64		1				
	65		1				
	66		1				
	67		1				
	68		0,5				
	69		0,5				
	70		0,5				
	71		0,5				
* Zumischung 15% Silicium							

**Tabelle VIII (Fortsetzung)**

Versuchsreihe	Gel Nr.	Aluminiumsalz	Aluminiumgehalt %	Fällungsmittel	Vorgelegte Lösung	Fällungstemperatur	Versuchsmethodik
M	72	Natriumaluminat	0,4	SO <sub>2</sub>			Wie Gel Nr. 62 Einleiten von Gas bis pH 7; dann wie Gel Nr. 62 Einleiten von Gas bis pH 6; dann wie Gel Nr. 62 Einleiten von Gas bis pH 5,5; dann wie Gel Nr. 62
	73		0,5	SO <sub>2</sub>			
	74		0,5	SO <sub>2</sub>			
	75		0,5	SO <sub>2</sub>			
N	76	Natriumaluminat	1,7	5%ige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Aluminat	40° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	77			5%ige HNO <sub>3</sub>			
	78			4%ige HCl			
	79			5%ige CH <sub>3</sub> COOH			
	80			5%ige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
	81			5%ige HNO <sub>3</sub>			
	82			4%ige HCl			
	83			5%ige CH <sub>3</sub> COOH			

Tabelle VIII (Fortsetzung)

Versuchsreihe	Gel Nr.	Aluminiumsalz	Aluminiumgehalt %	Fällungsmittel	Vorgelegte Lösung	Fällungstemperatur	Versuchsmethodik
N	84	Natriumaluminat	1,7	5 %/ige $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösg.	Aluminat	40° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	85			8 %/ige $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösg.			
N	86	Natriumaluminat	1,7	7 %/ige $\text{Al}(\text{OOCCH}_3)_3$ -Lösg.	Sulfatlösung	40° C	Warm auswaschen; Trocknen; Aktivieren
	87			5 %/ige $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösg.	Nitratlösung		
	88			8 %/ige $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösg.	Acetatlösung		
	89			7 %/ige $\text{Al}(\text{OOCCH}_3)_3$ -Lösg.			

## B) Prüfung der Versuchsgele

Die Gele der vorliegenden Arbeit wurden untersucht auf ihre Eignung als Sorptionsstoffe zur Trocknung von Luft nach den zwei Trocknungsmethoden, Absorption und Adsorption. Bei reiner Adsorption, wie sie bei Aluminogel im Bereich niedriger Dampftension stattfindet, handelt es sich lediglich um eine Verdichtung des Gases ausschließlich an der Oberfläche. Bekanntlich ist bei reiner Adsorption auch bei maximaler Beladung höchstens eine monomolekulare Schicht vorhanden. Bei mehrfacher Belegung der Grenzfläche, z. B. bei den hohen Beladungen im statischen Versuch, hat man es meist mit der sich an die Adsorption anschließenden Kapillarkondensation oder eventuell sogar mit Chemosorption zu tun.

### I. Statische Adsorption

Diese Art der Prüfung gibt Auskunft über das Verhalten eines Gels bei niedrigem und hohem Dampfdruck, während die dynamische Prüfung nur das Verhalten bei bestimmten, willkürlich gewählten Bedingungen zeigt. Ein Adsorbens kann bei hoher Dampftension ein sehr gutes, bei niedriger ein relativ geringes Adsorptionsvermögen besitzen. In mit Dampf gesättigter Atmosphäre beteiligen sich auch die größeren Kapillaren an der Aufnahme und Verflüssigung des Dampfes. Von den verschiedenen Methoden zur Untersuchung des Adsorptionsvermögens im statischen Versuch wurde die Bestimmung der Gewichtszunahme in gewissen Zeitabständen gewählt. Diese Methode hat zwar den Nachteil, etwas länger zu dauern als andere Methoden, bietet aber weitaus die geringsten apparativen Schwierigkeiten und zeichnet sich zudem noch durch große Genauigkeit aus.

#### 1. Versuchsmethodik

In Versuchsmengen von 5 g wurden die Gele (Korngröße 1—4 mm) in Wägegläsern in Exsikkatoren bei einer konstanten Temperatur von 20° C verschiedenen Wasserdampfdrücken, entsprechend verschiedenen relativen Feuchtigkeiten, ausgesetzt. Die Exsikkatoren befanden sich zu diesem Zweck in einem automatisch regulierten Thermostaten. Die gewünschte Dampftension wurde mittels einer genügenden Menge Schwefelsäure bestimmter Konzentration eingestellt. Ueber die gegenseitigen Beziehungen zwischen Säurekonzentration und relativer Luftfeuchtigkeit resp. Dampftension s. Fig. 5a.

#### 2. Ergebnisse

Diese Art der Prüfung, die Beladungshöhe in Beziehung zur Adsorptionszeit gesetzt, gibt Auskunft über die Adsorptionsgeschwindigkeit resp. Leistung und Adsorptionskapazität, nicht aber über die Adsorptionsintensität eines Gels, während die Bestimmung der Durchbruchbeladung über alle drei Adsorptionsgrößen Aufschluß gibt. Je größer die Adsorptionsleistung, um so steiler die Beladungskurve, d. h. um so größer die Durchbruchbeladung.

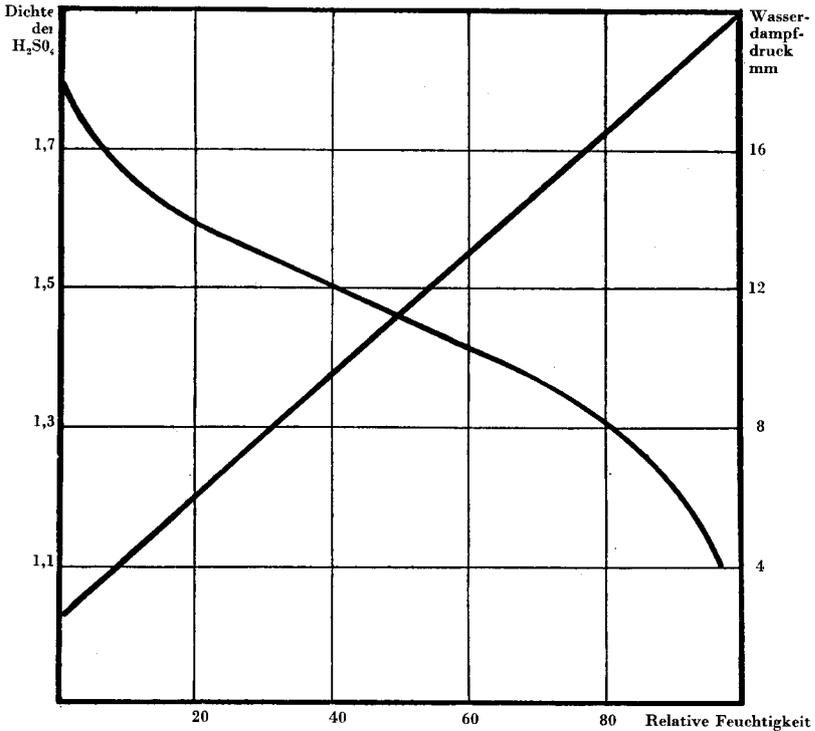


Fig. 5a Gegenseitige Beziehung von Dichte der Schwefelsäure, relativer Feuchtigkeit und Wasserdampfdruck bei 20° C

Tabelle IX enthält die Versuchswerte der statischen Prüfung. Von einigen Gelen wurde die Adsorptionsisotherme und von andern nur einige Werte derselben aufgenommen.

**Tabelle IX**  
Adsorptionsisothermen bei 20° C

Gel Nr.	Sättigungsbeladung bei verschiedenen rel. Feuchtigkeiten								
	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	4,3	9,5	14,3	18,0	19,5	21,9	23,2	25,6	41,7
6	4,6	8,9	16,1	21,4	22,0	22,8	23,8	25,1	38,1
7	4,4	8,7	14,6	18,6	19,6	20,6	21,3	23,5	35,4
9	5,4	8,7	16,2	21,4	22,4	23,4	24,9	26,0	39,6
41	8,2	9,6	16,9	22,2	23,8	25,1	25,7	26,4	40,8
42	9,2	13,1	18,1	25,4	27,2	29,6	30,8	32,4	45,8
43	10,2	13,3	17,1	22,6	23,0	23,5	24,9	25,9	32,9
44	8,8	10,3	14,2	18,4	20,4	23,0	23,9	25,2	44,6
46	7,8	10,1	14,6	19,4	21,8	23,6	24,6	26,0	42,0
47	6,6	9,5	14,6	19,0	20,4	22,8	23,8	25,0	39,0

**Tabelle IX** (Fortsetzung)

Gel Nr.	Sättigungsbeladung bei verschiedenen rel. Feuchtigkeiten								
	20	30	40	50	60	70	80	90	100
48	6,4	9,1	16,6	22,6	24,5	26,9	28,0	30,2	46,0
49	6,0	9,8	15,8	20,7	23,8	26,4	27,0	28,8	43,6
58	5,2	10,1	15,5	20,0	20,9	22,0	23,1	25,0	38,8
59	5,2	9,2	14,7	18,6	18,8	19,2	20,3	22,0	37,8
60	6,2	9,1	16,0	21,2	21,4	21,6	22,8	25,4	41,0
61	5,0	8,9	14,8	16,0	18,2	20,6	21,4	23,0	36,0
91	5,8	8,5	10,2	11,3	12,5	14,4	16,4	17,8	29,0
8	6,3	—	15,4	—	—	19,0	—	—	46,1
50	6,2	—	16,2	—	—	27,8	—	—	40,2
51	6,6	—	16,4	—	—	22,2	—	—	41,0
52	8,6	—	16,0	—	—	34,2	—	—	46,0
53	5,8	—	13,6	—	—	23,4	—	—	40,6
54	6,4	—	18,0	—	—	30,0	—	—	57,0
55	7,0	—	15,5	—	—	29,6	—	—	47,0
56	6,6	—	14,2	—	—	26,2	—	—	47,2
57	6,6	—	15,6	—	—	29,6	—	—	50,0
76	5,2	—	15,4	—	—	25,2	—	—	38,2
77	5,6	—	13,6	—	—	20,4	—	—	41,8
78	6,2	—	16,0	—	—	25,6	—	—	38,4
80	6,0	—	15,8	—	—	25,0	—	—	37,8
83	5,0	—	13,5	—	—	22,0	—	—	29,6
85	5,4	—	16,4	—	—	22,4	—	—	37,2
90	5,7	—	10,2	—	—	13,9	—	—	28,6

Die Werte der Tabelle IX geben keine Auskunft über den zeitlichen Verlauf der Adsorption. Die Werte für die Prüfung der Gele in dieser Hinsicht befinden sich in Tabelle X.

**Tabelle X**  
Der zeitliche Verlauf der Adsorption

Gel Nr.	Versuchsdauer in Tagen								
	1			3			10		
	Relative Luftfeuchtigkeit %								
	20	70	100	20	70	100	20	70	100
1	0,6	3,6	4,1	1,3	7,2	7,2	2,7	13,4	23,9
9	1,0	6,7	14,4	2,2	13,8	22,0	3,6	20,0	25,2
41	1,0	7,3	8,6	3,7	16,0	23,2	4,4	22,2	36,6
46	0,4	5,3	8,1	1,2	12,3	16,0	2,8	17,4	38,6
57	1,8	9,3	14,7	3,6	16,2	24,8	4,4	24,6	30,0
51	1,0	4,2	7,6	1,4	11,2	12,2	3,6	16,4	22,8
90	1,0	4,0	5,1	3,4	11,3	11,4	4,9	13,0	16,8
91	0,9	3,9	5,0	3,4	11,4	11,6	4,4	14,0	18,4

**Tabelle X (Fortsetzung)**

Gel Nr.	Versuchsdauer in Tagen								
	15			25			45		
	Relative Feuchtigkeit %								
	20	70	100	20	70	100	20	70	100
1	3,4	15,1	32,0	3,9	16,0	40,7	4,3	21,9	41,7
9	4,5	22,3	33,1	4,9	23,3	34,8	5,4	24,4	39,6
41	7,4	24,4	40,0	8,2	25,3	—	8,2	26,8	40,8
46	4,9	18,3	40,1	6,7	18,6	41,2	7,8	23,6	42,0
57	5,6	26,2	36,9	6,1	28,3	38,6	6,6	29,6	50,0
51	4,2	20,8	29,6	5,6	22,2	38,6	6,6	22,2	41,0
90	5,5	13,3	17,3	5,7	13,6	18,3	5,7	13,9	28,6
91	5,1	14,1	18,7	5,7	—	19,1	5,8	14,4	29,0

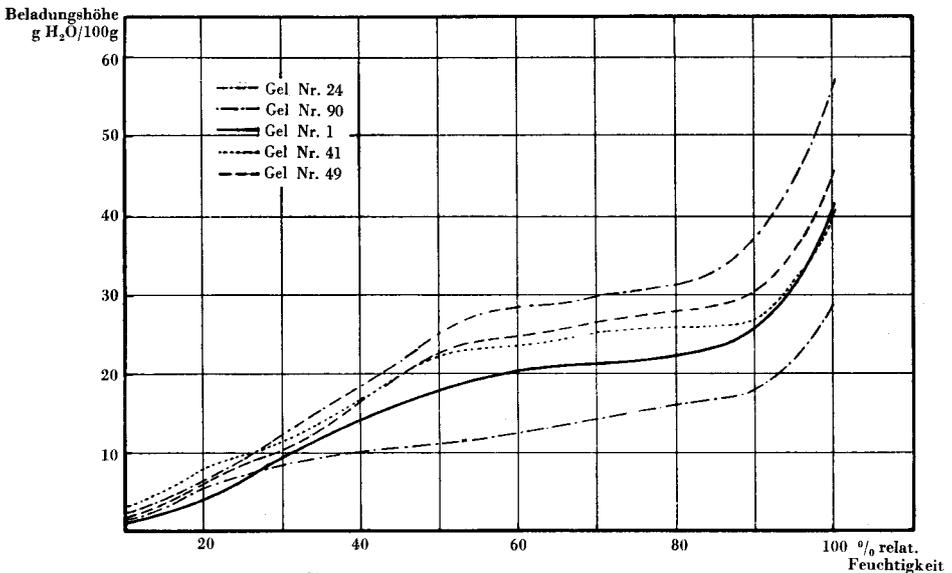


Fig. 6 Adsorptionsisothermen bei 20° C

Die Sättigungbeladung (Dampfkonzentration = 97 % relative Feuchtigkeit) der aktivsten Aluminogele ist etwas höher, als die Literatur angibt (30—36 %). In dieser Hinsicht stechen besonders die Gele Nr. 54—57 hervor, die Sättigungbeladungen von 47—57 % aufweisen. Dies mag daher rühren, daß diesen Gelen 15 % Silicium in Form von Kieselsäure beigemischt wurde.

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme (Fig. 6) ist von der nämlichen Charakteristik wie bei Silicagel. Der erste Wendepunkt liegt bei 50 % relativer Feuchtigkeit, der zweite bei 80 % (Silicagel 30 und 80 %).

Die Werte der Tabelle X, die Beladungshöhe in Beziehung zur Adsorptionszeit gesetzt, gibt Auskunft über die Adsorptionsgeschwindigkeit, resp. Leistung und Adsorptionskapazität der verschiedenen Gele. Auch hier zeigt das Gel mit Siliciumdioxidzumischung (Nr. 57) höhere Werte als die übrigen Gele. Schon bei den Gelen mit nur 3 % Siliciumbeimischung (Nr. 46 und 51) ist der Unterschied bei den Werten für 97 % relative Feuchtigkeit bemerkbar.

## II. Dynamische Adsorption

Bei der dynamischen Methode wird ein mit Dampf bestimmten Partialdruckes beladenes Trägergas mit gewählter Geschwindigkeit durch eine gegebene Adsorptionsschicht bis zum Durchbruch, eventuell bis zur Gleichgewichtseinstellung hindurchgeleitet. Zur Einstellung eines bestimmten Dampfpartialdruckes gibt es zwei Methoden:

1. das Trägergas wird durch wässrige Lösungen von bestimmter Wasserdampfension durchgeleitet oder
2. vollständig mit Wasserdampf gesättigtes Trägergas wird in einem bestimmten Volumenverhältnis mit dampffreiem Trägergas gemischt.

Für nachstehende Untersuchungen gelangte die erste Methode zur Anwendung und die gewünschten Gehalte wurden wie bei der statischen Methode mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration eingestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Konzentration der Säure nicht dieselbe ist wie bei der statischen Adsorption, indem infolge der Verzögerung in der Gleichgewichtseinstellung für gleiche Dampftensionen bei der dynamischen Methode verdünntere Lösungen verwendet werden müssen.

### 1. Prüfungsapparatur und Versuchsmethodik

Zur Prüfung des Adsorptionsvermögens der verschiedenen Gele wurde die in Fig. 7 wiedergegebene Apparatur benützt. Das verwendete Trägergas, Luft aus einer Kompressionsanlage, wird zunächst durch einen mit Glaswolle beschickten Turm A geleitet, um es von Staub, Oel etc. zu reinigen. Das Ventil B und der Windkessel C dienen zum Ausgleich von Druckstößen. Im Turm D wird der Rest des Oels und die Feuchtigkeit mit Silicagel entfernt. Das Ventil E dient zur Feinregulierung der Strömungsgeschwindigkeit. Der Strömungsmesser F dient zur Messung des momentanen Flusses, während die Gasuhr G die Gesamtgasmenge mißt. Der mit Silicagel gefüllte Turm H adsorbiert das in der Gasuhr aufge-

nommene Wasser. In einem elektrisch geheizten Wasserthermostaten I, der mittels eines Kontaktthermometers mit Relais auf 20° C eingestellt wird, befinden sich eine Bleischlange K zur Vorwärmung der Luft, die mit Schwefelsäure gefüllte Frittenflasche L zur Beladung der Luft mit Wasserdampf und das U-Rohr M, welches das Prüfgel enthält und mit dem U-Rohr, welches Blaugel enthält, auf der Waage N verbunden ist. Das zweite U-Rohr wird ständig durch Gewichtszugabe austariert, um den störenden Einfluß des Verbindungsschlauches zur Waage auszuschalten.

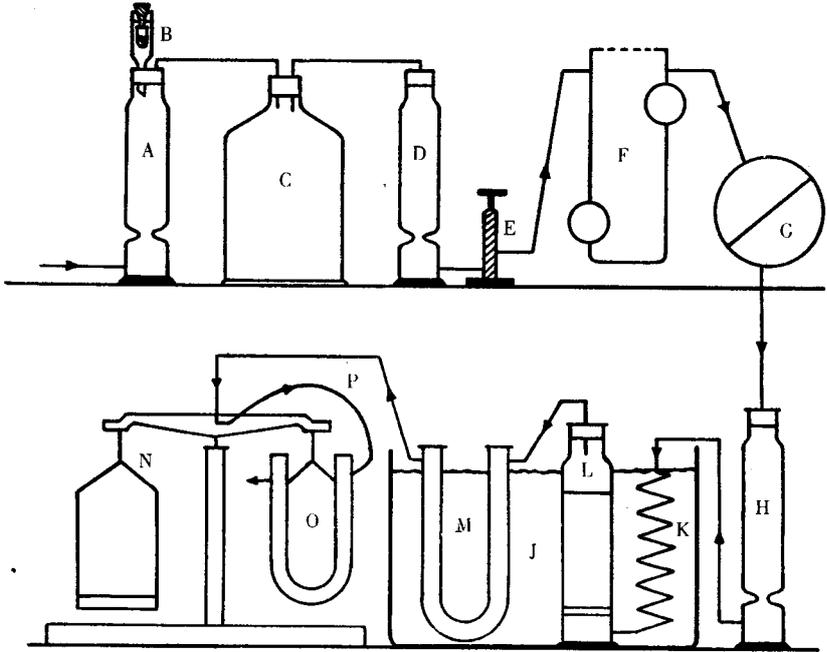


Fig. 7 Prüfungsapparatur

Sämtliche Bestimmungen wurden jeweils mit 50 ccm Gel durchgeführt. Die Kornzusammensetzung der untersuchten Produkte zeigte folgende Durchschnittswerte:

4 mm	0— 5 %
3—4 mm	25—30 %
2—3 mm	40—45 %
1—2 mm	25—30 %
1 mm	0 %

Bei Beginn der Messung wird der Wasserdampf vom Prüfgel zunächst vollständig aufgenommen. Der nach dem Durchbruch vom abgehenden Gas auftretende Wasserdampf wird vom Blaugel aufgenommen, was einerseits am Farbumschlag beobachtet und auch gewichtsmäßig festgestellt werden kann. Nach Beendigung des Versuchs werden Prüfgel und Blaugel gewogen und so die totale Wassermenge ermittelt, die mit derjenigen des Trägergases übereinstimmen muß, was eine gute Kontrolle darstellt.

Die in den nachfolgenden Tabellen wiedergegebenen Versuchsergebnisse beziehen sich auf die folgenden Daten:

- $G_s$  ..... Schüttgewicht in g/dl
- $Z_D$  ..... Dienst- oder Resistenzzeit von 50 ccm Gel in min.
- $a_D$  ..... Durchbruchbelastung in g/100 ccm Gel
- $a_{\bar{D}}$  ..... Durchbruchbelastung in g/100 g Gel
- $a_s$  ..... Sättigungsbeladung in Volumprozent
- $a_{\bar{s}}$  ..... Sättigungsbeladung in Gewichtsprozent

Die Messungen wurden sowohl mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 lt/h wie auch mit 300 lt/h durchgeführt. 300 lt/h beträgt die Strömungsgeschwindigkeit in einer Gasmasken. Es zeigte sich aber, daß diese für Adsorptionsprüfungen bei Aluminogel zu hoch gewählt ist und so wurden die Versuchsgele noch mit einer kleineren Strömungsgeschwindigkeit geprüft.

## 2. Versuchsergebnisse

Die Adsorptionsmessungen hatten zum Zweck, vor allem folgende Zusammenhänge aufzuklären:

- a) Einfluß der Aluminiumverbindung
  - $\alpha$ ) saure Aluminiumsalze (Vergleich der Versuchsreihen C, D, E, F, G)
  - $\beta$ ) Aluminat (Vergleich der Versuchsreihe M, N)
- b) Einfluß des Fällungsmittels (Vergleich der Versuchsreihen A, D, H, J, L)
- c) Einfluß der Fällungsmethode (Vergleich der Versuchsreihen B, C, N)
- d) Einfluß von Fremdionzusätzen (Vergleich der Versuchsreihen  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ).

### a) *Einfluß der Aluminiumverbindung*

Nach Angaben der Literatur<sup>42)</sup> ist die Größe des einzelnen Partikels des Niederschlages und damit dessen Dispersität abhängig vom verwendeten Aluminiumsalz. Vergleichende Versuche über die Größe dieses Ein-

42) l. c. 20.

flusses liegen nicht vor. Für diese Untersuchungen wurden die Gele der Versuchsreihen C, D, E, F und G, da sich diejenigen der einzelnen Versuchsreihen nur durch die Verwendung verschiedener Ausgangssalze unterscheiden, verwendet.

In Tabelle XII sind die erhaltenen Versuchswerte zusammengefaßt und in Fig. 8 graphisch dargestellt.

**Tabelle XII**

Abhängigkeit der Durchbruchbelastung und des Schüttgewichtes vom verwendeten Aluminiumsalz

Versuchsreihe	Gel.-Nr.	G <sub>s</sub> g/dl	Z <sub>D<sub>60</sub></sub> min	<sup>a</sup> D <sub>60</sub> g/100 ccm	<sup>a</sup> D <sub>60</sub> g/100 g	Z <sub>D<sub>300</sub></sub> min	<sup>a</sup> D <sub>300</sub> g/100 ccm	<sup>a</sup> D <sub>300</sub> g/100 g	Verwendetes Aluminiumsalz
C Al-Gehalt 2% Ammoniak 15%ig	11	84	540	13,1	15,5	61	7,4	8,8	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	12	84	610	14,8	17,6	70	8,5	10,1	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	13	74	626	15,2	20,6	73	8,9	12,0	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	14	74	498	12,1	16,4	56	6,8	9,2	AlCl <sub>3</sub>
	15	78	548	13,3	17,0	64	7,8	10,0	Al(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
D Al-Gehalt 1% Ammoniak 15%ig	16	86	568	13,8	16,0	86	8,2	9,5	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	17	88	635	15,4	17,5	75	9,3	10,6	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	18	78	635	15,4	19,7	77	9,4	12,0	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	19	76	527	12,8	16,8	64	7,7	10,1	AlCl <sub>3</sub>
	20	74	576	14,0	18,9	69	8,4	11,3	Al(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
E Al-Gehalt 1% Ammoniak 25%ig	21	85	536	13,0	15,3	62	7,5	8,8	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	22	84	515	12,5	14,9	60	7,2	8,5	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	23	76	594	14,4	17,1	69	8,4	11,0	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	24	78	498	12,1	15,5	53	6,4	8,2	AlCl <sub>3</sub>
	25	74	495	12,0	16,2	55	6,7	9,0	Al(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
F Al-Gehalt 2% Ammoniak 25%ig	26	84	528	12,8	15,2	58	7,0	8,3	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	27	84	486	11,8	14,0	53	6,4	7,6	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	28	72	556	13,5	18,7	61	7,4	10,3	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	29	74	486	11,8	16,0	51	6,2	8,3	AlCl <sub>3</sub>
	30	78	482	11,7	15,0	50	6,1	7,8	Al(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
G Al-Gehalt 4% Ammoniak 25%ig	31	80	495	12,0	15,0	50	6,1	7,6	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	32	78	454	11,0	14,1	46	5,5	7,0	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	33	78	528	12,8	16,4	55	6,6	8,4	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	34	76	486	11,8	15,5	49	6,0	7,9	AlCl <sub>3</sub>
	35	72	404	9,8	13,6	41	4,9	6,8	Al(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Aus den Werten in Tabelle XII ergibt sich, daß die Durchbruchbeladung bzw. die Resistenzzeit von den Konzentrationsverhältnissen in der Ausgangslösung stark abhängig ist. Aus Aluminiumsulfat und Aluminiumnitrat werden Gele mit relativ hohen und gleichwertigen Durchbruchbeladungen erhalten, während die Werte für diejenigen der Gele der übrigen Aluminiumsalze kleiner sind. Nur der Vergleich der Durchbruchbeladungen pro 100 ccm Gel ergibt ein falsches Bild, zur Qualifizierung der Gele müssen auch die Schüttgewichte herangezogen werden, insbesondere, wenn die Produkte mit andern Adsorptionsmitteln z. B. Silicagel, das ein hohes Schüttgewicht aufweist, verglichen werden. Das Adsorptionsvermögen pro Volumeneinheit nimmt in der Regel mit steigendem Schüttgewicht zu, so daß die Durchbruchbeladung pro 100 ccm kleiner sein darf. Wird jedoch bei dem Versuch, das Schüttgewicht zu erhöhen, z. B. durch Pressen die Struktur des Gels in ungünstigem Sinne

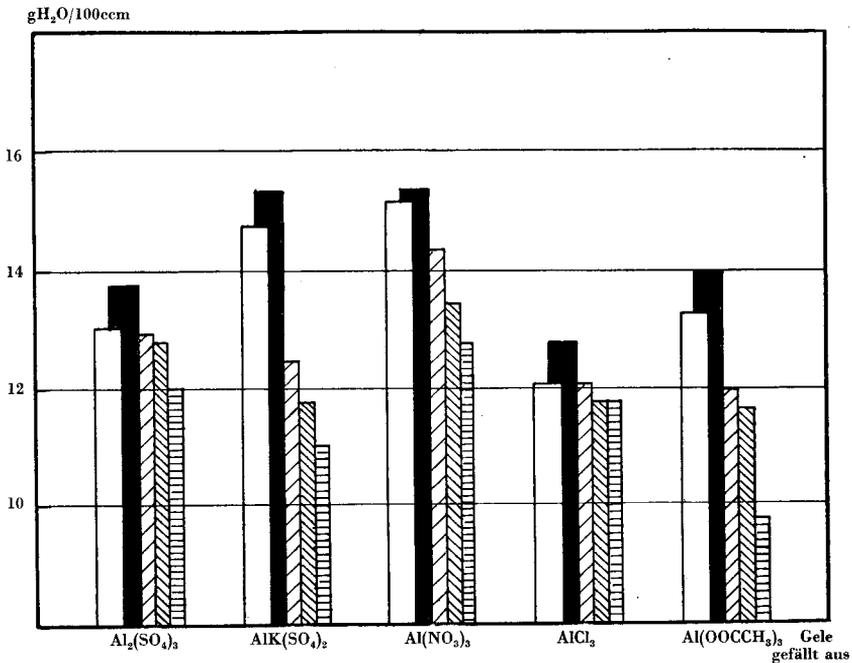


Fig. 8 Abhängigkeit der Durchbruchbeladung von den Konzentrationsverhältnissen und dem verwendeten Aluminiumsalz

- Versuchsreihe C
- Versuchsreihe D
- ▨ Versuchsreihe E
- ▩ Versuchsreihe F
- ▧ Versuchsreihe G

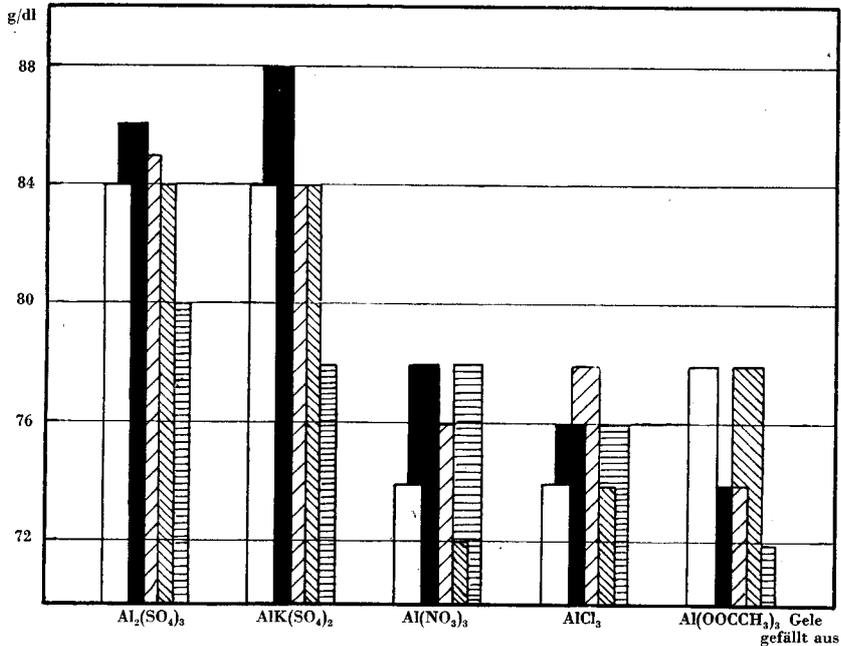


Fig. 9 Abhängigkeit des Schüttgewichtes von den Konzentrationsverhältnissen und dem verwendeten Aluminiumsalz

verändert, so resultiert daraus eine Qualitätsverschlechterung, wie die Werte in Fig. 8 und 9 zeigen. Die aus Aluminiumnitrat hergestellten Aluminogele haben, verglichen mit den Gelen, die aus andern Aluminiumsalzen stammen, wohl höhere Durchbruchbeladungen, doch niedrigere Schüttgewichte als diejenigen aus Aluminiumkaliumsulfat. Die letzteren sind daher im praktischen Gebrauch vorzuziehen. Der Unterschied zwischen den aus Sulfatverbindungen und denen aus den andern Aluminiumsalzen gefällten Gelen zeigt sich deutlich. Jene haben durchwegs höhere Schüttgewichte und sind deswegen den übrigen überlegen.

Beim Vergleich der verschiedenen Versuchsreihen zeigt sich, daß die Konzentrationsverhältnisse der Reihe D am günstigsten sind, denn die Durchbruchbeladungen und die Schüttgewichte dieser Gele sind für alle Aluminiumsalze am höchsten.

Die Resultate bestätigen die Angaben von Brückner und Hirth<sup>43)</sup>, die eine Konzentration des Aluminiumsalzes von 2% (gerechnet als Aluminium) und die Anwendung eines 25%igen Ueberschusses von Ammoniak angeben.

43) Angew. 49, 360 (1936).

Die Herstellung von Aluminogel aus Natriumaluminatlösung durch Fällung mit Kohlendioxyd oder Schwefeldioxyd bereitet, wie schon früher erwähnt, größere Schwierigkeiten. Nur bei Einhaltung eng umgrenzter Bedingungen erhält man zur Adsorption brauchbare Gele. Wenn diese Bedingungen nicht eingehalten werden, so resultieren sandige oder pulverige Gele von sehr niedrigem Schüttgewichte (20—30 g/dl). In Tabelle XIII sind die Adsorptionswerte einer Auswahl solcher Gele, die aus Aluminatlösung durch Fällung mit Kohlendioxyd oder Schwefeldioxyd hergestellt wurden, zusammengestellt, wobei zu erwähnen ist, daß adsorptionstechnisch unbrauchbare Produkte nicht aufgeführt wurden.

**Tabelle XIII**

Schüttgewichte und Durchbruchbeladungen von aus Natriumaluminatlösungen mittels Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd gefällten Gelen

Gel Nr.	$G_s$ g/dl	$Z_{D_{60}}$ min	$a_{D_{60}}$ g/100ccm	$a_{D_{60}}^*$ g/100 g	$Z_{D_{300}}$ min	$a_{D_{300}}$ g/100ccm	$a_{D_{300}}^*$ g/100 g	Fällungs- mittel
62	80	379	9,2	11,5	51	6,2	7,7	CO <sub>2</sub>
63	80	495	12,0	15,0	59	7,2	9,0	SO <sub>2</sub>
64	74	313	7,6	10,2	35	4,2	5,7	CO <sub>2</sub>
65	65	367	8,9	13,7	43	5,2	8,0	SO <sub>2</sub>
66	64	231	5,6	8,7	27	3,2	5,0	CO <sub>2</sub>
67	68	313	7,6	11,2	34	4,1	6,0	SO <sub>2</sub>
68	78	454	11,0	14,1	51	6,2	7,9	CO <sub>2</sub>
69	80	313	7,6	9,5	35	4,2	5,2	SO <sub>2</sub>
70	70	404	9,8	14,0	44	5,4	7,7	SO <sub>2</sub>
71	88	89	2,2	2,5	—	—	—	CO <sub>2</sub>
72	53	272	6,6	12,5	28	3,4	6,4	SO <sub>2</sub>
73	74	561	13,6	18,4	59	7,2	9,7	SO <sub>2</sub>
74	54	247	6,0	11,1	29	3,6	6,6	SO <sub>2</sub>
75	74	305	7,4	10,0	32	3,9	5,2	SO <sub>2</sub>

Die Werte in Tabelle XIII zeigen, daß die Aluminogele dieser Versuchsreihe relativ kleine Schüttgewichte und mit drei Ausnahmen kleine Durchbruchbeladungen aufweisen. Das Schüttgewicht kann wohl durch nachträgliches Pressen oder eine Wasserdampfbehandlung im Autoklaven erhöht werden, doch sinkt dann durch Veränderung oder Störung des Porensystems des einzelnen Gels das Adsorptionsvermögen. Die Fällung des Tonerdehydrats mittels Schwefeldioxyd ergibt aktivere Gele, doch zeichnen sich diese durch kleine Schüttgewichte aus. Ein weiterer Nachteil bei dieser Herstellungsmethode sind auch die großen Volumina. Nur

aus stark verdünnten Lösungen werden zu Adsorptionszwecken brauchbare Gele erhalten. In dieser Hinsicht ist die Fällung mit Schwefeldioxyd vorzuziehen, da mit diesem Fällungsmittel schon bei einer Konzentration von 1% Aluminium ein brauchbares Gel erhalten wurde (Gel Nr. 63), bei der Fällung mit Kohlendioxyd hingegen erst bei einer solchen von 0,5% Aluminium (Gel Nr. 68).

b) *Einfluß des Fällungsmittels*

Die Eigenschaften der Aluminogele sind, wie Tabelle XIV und die graphischen Darstellungen Fig. 10 und 11 (Versuchsreihen A, D, H, J, L) zeigen, nicht nur vom verwendeten Aluminiumsalz, sondern ebenso vom Fällungsmittel abhängig.

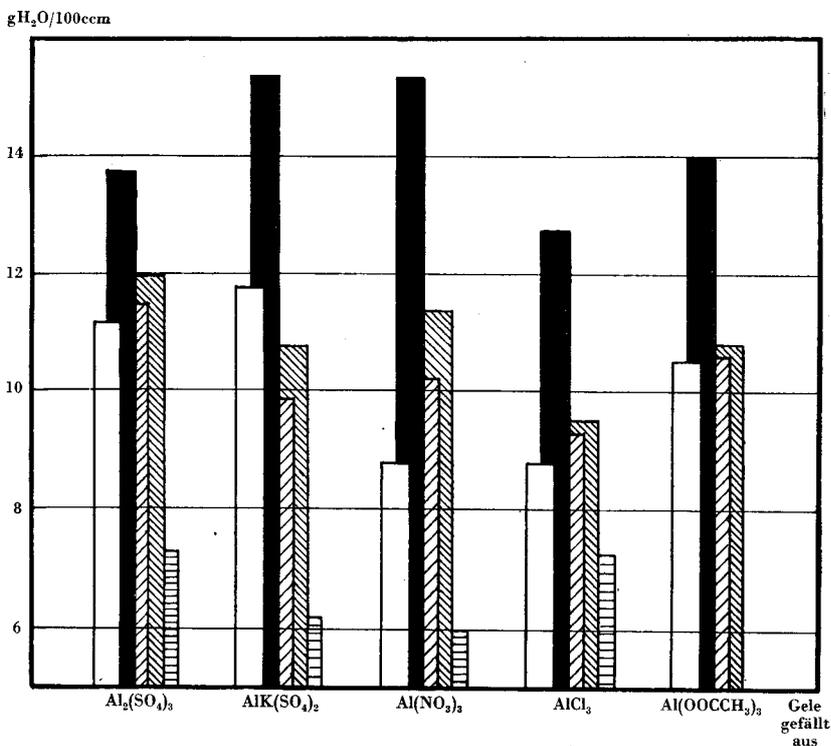


Fig. 10 Abhängigkeit der Durchbruchbeladung von der Art der Fällung

Die Gele der Versuchsreihe A haben die höchsten Schüttgewichte, dafür etwas kleinere Durchbruchbeladungen. Sie zeigen mehr oder weniger ein glasiges Aussehen; insbesondere die aus Aluminiumsulfat gefällten Produkte unterscheiden sich nur wenig von einem Silicagel. Mit Natriumcarbonat gefällte Gele sind qualitativ schlechter, sowohl in Bezug auf Resistenzzeit (Durchbruchbeladung) wie auch Schüttgewicht und sind darum den übrigen Gelen unterlegen. Die Gele der Versuchsreihe D zeigen dagegen günstigere Adsorptionseigenschaften.

**Tabelle XIV**

Abhängigkeit der Durchbruchbeladung und des Schüttgewichtes vom Fällungsmittel

Ver- suchs- reihe	Gel-Nr.	$G_s$ g/dl	$Z_{D_{60}}$ min	$^aD_{60}$ g/100 ccm	$^{a*}D_{60}$ g/100 g	$Z_{D_{300}}$ min	$^aD_{300}$ g/100 ccm	$^{a*}D_{300}$ g/100 g	Fällungsmittel
A	1	87	462	11,2	12,9	53	6,4	7,3	wässriges Ammoniak
	2	97	486	11,8	12,1	54	6,6	6,8	
	3	90	362	8,8	9,8	39	4,7	5,2	
	4	88	362	8,8	10,0	39	4,7	5,4	
	5	86	433	10,5	12,2	51	6,1	7,1	
D	16	86	569	13,8	16,0	68	8,2	9,5	wässriges Ammoniak
	17	88	635	15,4	17,5	75	9,3	10,6	
	18	78	635	15,4	19,7	77	9,4	12,0	
	19	76	528	12,8	16,8	64	7,7	10,1	
	20	74	577	14,0	18,9	69	8,4	11,3	
H	36	84	474	11,5	13,7	53	6,4	7,6	gasförmiges Ammoniak
	37	90	407	9,9	11,0	45	5,4	6,0	
	38	74	420	10,2	13,8	47	5,7	7,7	
	39	76	383	9,3	12,2	42	5,1	6,7	
	40	84	437	10,6	12,6	48	5,9	6,9	
J	41	80	495	12,0	15,0	63	7,5	9,4	gasförmiges Ammoniak
	42	82	445	10,8	13,2	46	5,6	6,8	
	43	76	470	11,4	15,0	58	7,0	9,2	
	44	72	392	9,5	13,2	41	5,0	6,9	
	45	86	445	10,1	12,5	48	5,9	6,8	
L	58	72	301	7,3	10,1	30	3,7	5,1	Natrium- carbonat- lösung
	59	69	256	6,2	9,0	31	3,9	5,6	
	60	68	247	6,0	8,8	34	4,2	6,1	
	61	70	301	7,3	10,4	42	5,2	7,4	

g/dl

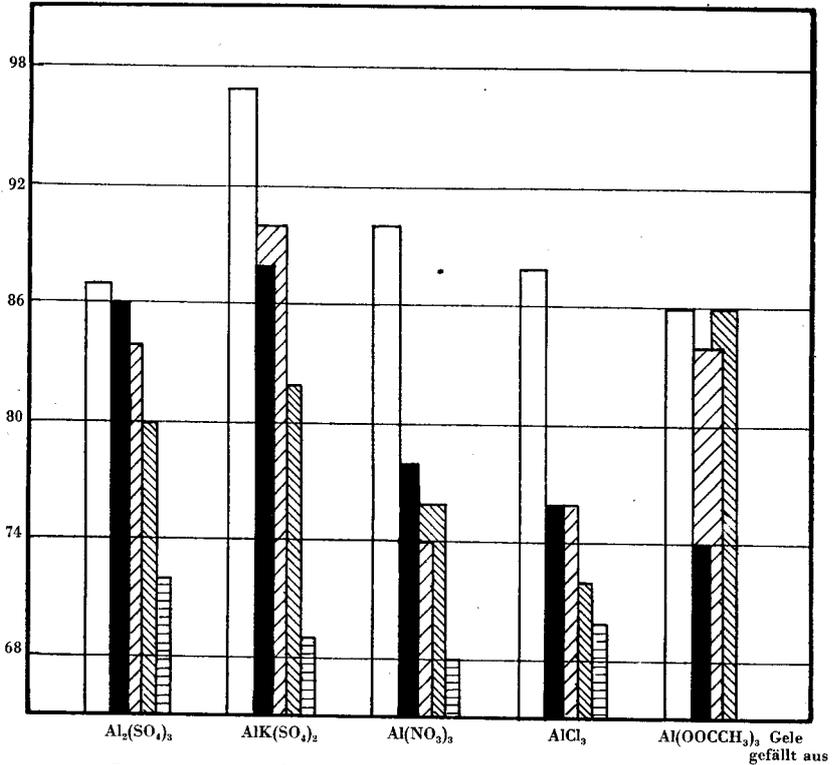


Fig. 11 Abhängigkeit des Schüttgewichtes von der Art der Fällung

- |   |                 |   |                 |
|---|-----------------|---|-----------------|
| □ | Versuchsreihe A | ▩ | Versuchsreihe I |
| ■ | Versuchsreihe D | ▨ | Versuchsreihe H |
| ▧ | Versuchsreihe H | ▤ | Versuchsreihe L |

### 3. Einfluß der Fällungsmethode

Bei der Ausfällung eines Niederschlages kann prinzipiell nach zwei Methoden vorgegangen werden, je nachdem ob der eine oder der andere der Reaktionsteilnehmer zunächst im Ueberschuß vorhanden ist, d. h. im vorliegenden Falle die Aluminiumsalzlösung oder das Fällungsmittel.

Diese Frage wurde ebenfalls näher untersucht (Versuchsreihen B, C, N). In Versuchsreihe B wurde die Aluminiumsalzlösung, in Versuchsreihe C hingegen die Ammoniaklösung vorgelegt. In der Versuchsreihe N wurde ebenso verfahren, aber Aluminatlösung und wässrige Säure oder saures Aluminiumsalz verwendet.

**Tabelle XV**

Schüttgewicht und Durchbruchbelastung in Abhängigkeit von der Fällungsmethode

Ver- suchs- reihe	Gel Nr.	G <sub>s</sub> g/dl	Z <sub>D<sub>60</sub></sub> min	a <sub>D<sub>60</sub></sub> g/100 ccm	a* <sub>D<sub>60</sub></sub> g/100 g	Z <sub>D<sub>300</sub></sub> min	a <sub>D<sub>300</sub></sub> g/100 ccm	a* <sub>D<sub>300</sub></sub> g/100 g	Vorgelegte Lösung
B	6	79	423	10,4	13,2	51	6,2	7,8	Aluminium- salzlösung
	7	86	505	12,4	14,4	56	9,6	8,0	
	8	80	521	12,6	15,7	57	7,0	8,7	
	9	74	476	11,7	15,8	54	6,7	9,0	
	10	82	362	9,9	12,1	44	5,4	6,2	
C	11	84	533	13,1	15,5	60	7,4	8,8	Ammoniak- lösung
	12	84	601	14,8	17,6	69	8,5	10,1	
	13	74	618	15,2	20,6	72	8,9	12,0	
	14	74	492	12,1	16,4	55	6,8	9,2	
	15	78	541	13,3	17,0	63	7,8	10,0	
N	76	74	379	9,2	12,4	46	4,9	6,6	Aluminat- lösung
	77	67	528	12,8	19,1	58	7,0	10,4	
	78	74	511	12,4	16,9	56	6,8	9,2	
	79	80	420	12,0	15,0	54	6,5	8,1	
N	80	74	420	10,2	13,8	47	5,7	7,7	Säure
	81	78	552	13,4	17,2	63	7,6	9,7	
	82	76	560	13,6	17,9	64	7,8	10,2	
	83	85	536	13,0	15,3	61	7,4	8,7	
N	84	80	569	13,8	15,7	58	7,0	11,7	Aluminat- lösung
	85	74	511	12,4	16,8	56	6,8	9,2	
N	87	77	429	10,4	13,5	45	5,5	7,1	Säure
	88	70	528	12,8	18,3	57	7,0	10,0	
	89	75	528	12,8	16,0	57	7,0	9,3	

Die Werte in Tabelle XV zeigen, daß es vorteilhafter ist, bei der Fällung des Tonerdehydrates aus sauren Aluminiumsalzen mittels Ammoniak das Fällungsmittel vorzulegen. Jedes Aluminiumion soll möglichst schnell in Aluminiumhydroxyd umgewandelt werden, d. h. das Fällungsmittel soll im Ueberschuß vorhanden sein.

Auch bei der Fällung des Aluminiumhydroxydes mittels Säure ist es wohl aus demselben Grunde vorteilhafter, das Fällungsmittel vorzulegen (Versuchsreihe N).

Beim Vergleich der Werte der Gele, die durch Umsetzung von Aluminatlösung und sauren Aluminiumsalzen hergestellt wurden (Gele Nr. 84—89), ist der Einfluß der Fällungsmethode deutlich bemerkbar. Dies mag daher rühren, daß bei dieser Herstellungsart die Aluminiumkonzentration ziemlich höher ist, da beide, an der Umsetzung beteiligten Lösungen Aluminiumionen enthalten. Zudem liegen die Durchbruchbelastungen dieser Gele an der oberen, überhaupt erreichten Grenze.

g H<sub>2</sub>O/100 ccm

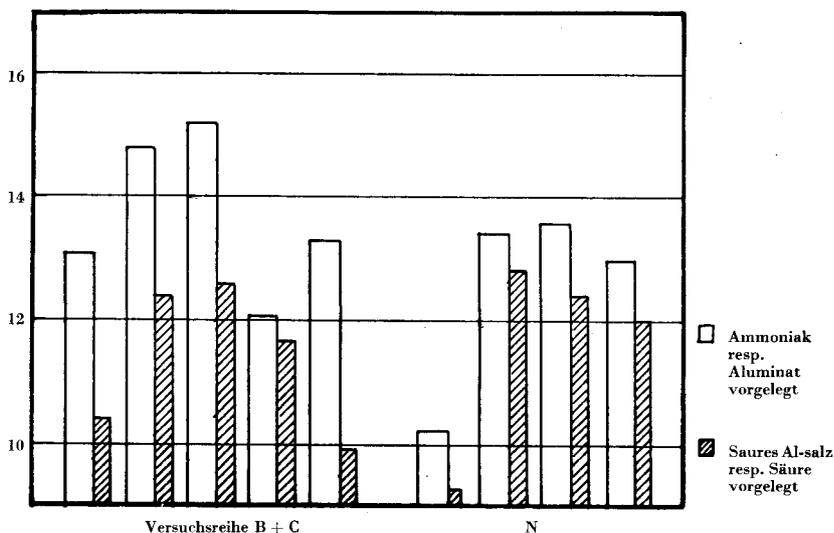


Fig. 12 Abhängigkeit der Durchbruchbelastung von den Ausfällungsbedingungen

#### d) Einfluß von Fremdionzusätzen

In einer weiteren Versuchsreihe (K) wurde der Einfluß von Zusätzen von Siliciumdioxid und Eisenoxid auf die Aktivität der Gele näher geprüft. Die sauren Aluminiumsalze werden normalerweise aus Bauxit über Aluminiumhydroxyd gewonnen. Dabei findet gleichzeitig eine Reinigung statt, indem vorhandene Einschlüsse entfernt werden. Falls diese Verunreinigungen für die Aktivität der Gele bedeutungslos wären, könnte auf diesen Umweg in der Herstellung verzichtet werden und die Gesteungskosten für die Ausgangsmaterialien würden sich damit stark vermindern.

Tabelle XVI

Schüttgewicht und Durchbruchbeladung von Aluminogelen mit Zusätzen von Siliciumdioxid und Eisenoxyd

Ver-suchs-reihe	Gel Nr.	G <sub>s</sub> g/dl	Z <sub>D60</sub> min	<sup>a</sup> D <sub>60</sub> g/100 ccm	<sup>a</sup> D <sub>60</sub> <sup>*</sup> g/100 g	Z <sub>D300</sub> min	<sup>a</sup> D <sub>300</sub> g/100 ccm	<sup>a</sup> D <sub>300</sub> <sup>*</sup> g/100 g	Zusatz
B	6	79	428	10,4	13,2	52	6,2	7,8	—
	7	86	511	12,4	14,4	57	6,9	8,0	
	8	80	519	12,6	15,7	58	7,0	8,7	
	9	74	482	11,7	15,8	55	6,7	9,0	
	10	83	418	9,9	12,1	45	5,4	6,2	
K <sub>1</sub>	46	76	379	9,2	12,0	46	5,6	7,4	3% Si + 3% Fe
	47	74	449	10,9	14,8	54	6,6	8,9	
	48	74	511	12,4	16,8	63	7,6	10,1	
	49	66	466	11,3	17,2	56	6,8	10,3	
K <sub>2</sub>	50	80	384	9,3	11,6	46	5,5	6,9	3% Si
	51	77	424	10,3	13,4	46	5,5	7,1	
	52	70	466	11,3	16,1	54	6,6	9,4	
	53	68	420	10,3	15,0	49	5,9	8,6	
K <sub>3</sub>	54	60	333	8,1	13,5	49	5,9	8,6	15% Si
	55	60	396	9,6	16,0	55	6,8	11,3	
	56	56	416	10,1	18,2	63	7,6	13,6	
	57	60	400	9,7	16,2	63	7,6	12,7	

gH<sub>2</sub>O/100 ccm

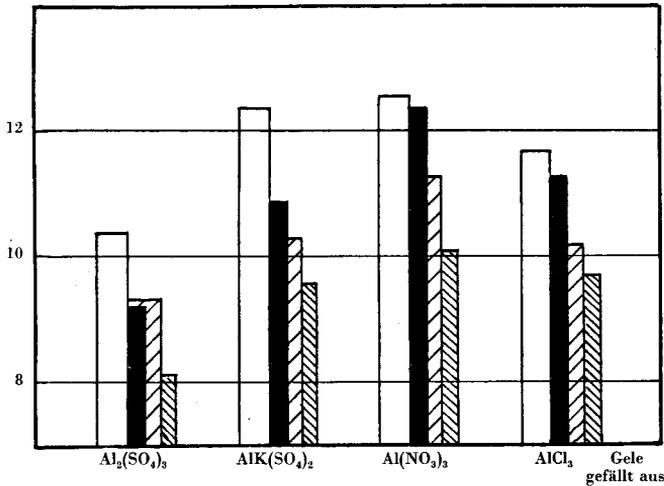


Fig. 13 Abhängigkeit der Durchbruchbeladung von Fremdionzusätzen

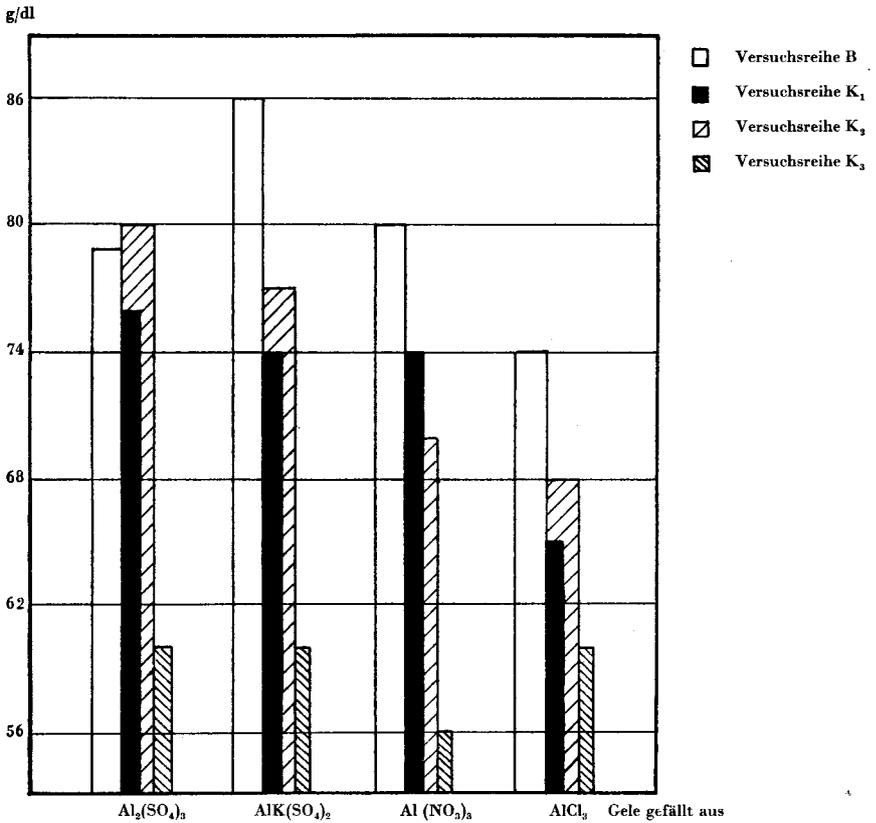


Fig. 14 Abhängigkeit des Schüttgewichtes von Fremdionzusätzen

Die in Tabelle XVI zusammengefaßten Werte sowie die graphischen Darstellungen (Fig. 13 und 14) zeigen folgende Ergebnisse:

Schon ein Zusatz von nur 3% Silicium in Form von Siliciumdioxid bewirkt, daß die Resistenzzeiten zurückgehen und die Schüttgewichte absinken.

Ein Eisenoxydzusatz beeinflusst das Schüttgewicht weniger, dagegen zeigt sich hier die Qualitätsverschlechterung vor allem in den kleinen Resistenzzeiten.

Ein Zusatz von 15% Silicium in Form von Kieselsäure drückt das Schüttgewicht und die Durchbruchbelastung um etwa  $\frac{1}{3}$  hinunter.

### C) Durchbruchbelastungen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und Gelschichtlängen

Die Aktivität der Aluminogele ist kleiner als die von Silicagelen, und die Werte für die Durchbruchbelastungen sind daher bei diesen viel stärker von der Strömungsgeschwindigkeit und der Gelschichtlänge abhängig. Die erforderliche Kontaktzeit zwischen Adsorbens und Adsorptiv ist bei Aluminogel größer, so daß schon bald keine 100%ige Adsorption mehr stattfindet.

In einer Reihe von Messungen wurden diese Punkte näher untersucht. Bei der Bestimmung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit wurde eine konstante Gelmenge von 50 cm verwendet und die Strömungsgeschwindigkeit von 60–300 l/h variiert.

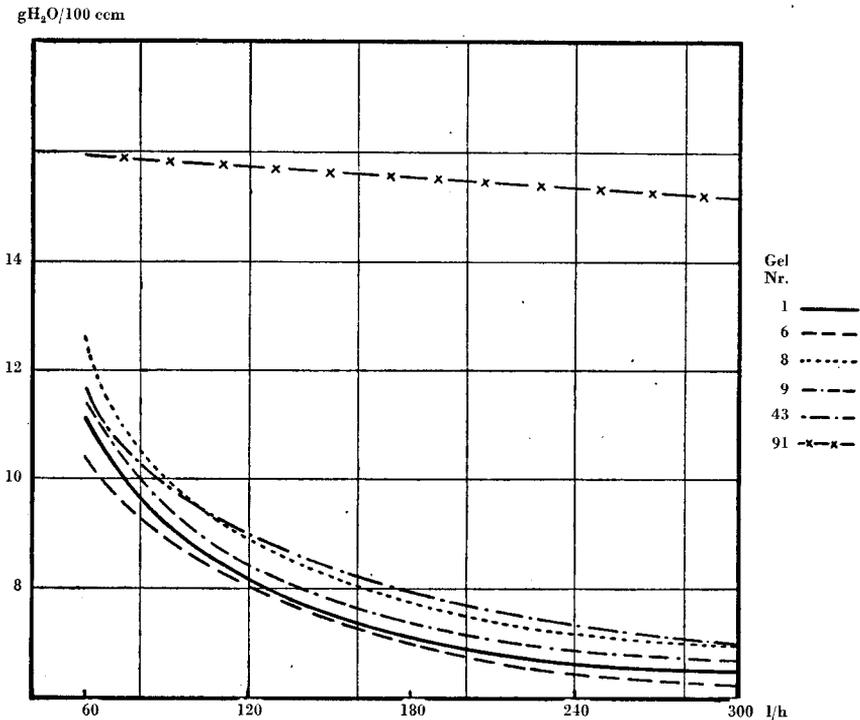


Fig. 15 Abhängigkeit der Durchbruchbelastung von der Strömungsgeschwindigkeit

**Tabelle XVII**

Abhängigkeit der Durchbruchbelastung in g/100 g Gel von der Strömungsgeschwindigkeit

Gel Nr.	Durchbruchbelastung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von l/h				
	60	120	180	240	300
1	11,2	8,2	7,2	6,8	6,4
6	10,4	8,1	7,1	6,5	6,2
8	12,6	8,9	7,8	7,2	7,0
9	11,7	8,4	7,4	6,9	6,7
91 Silicagel	16,0	—	15,5	—	15,2

Wie die Werte in Tabelle 17 zeigen, adsorbiert die gleiche Menge Gel bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 l/h nur noch 50–60 % der bei einer solchen von 60 l/h aufgenommenen Wassermenge bei 100%iger Trocknung. Im Gegensatz dazu sinkt die Durchbruchbelastung bei Silicagel (91) nur ganz wenig.

$\text{gH}_2\text{O}/100 \text{ cm}$

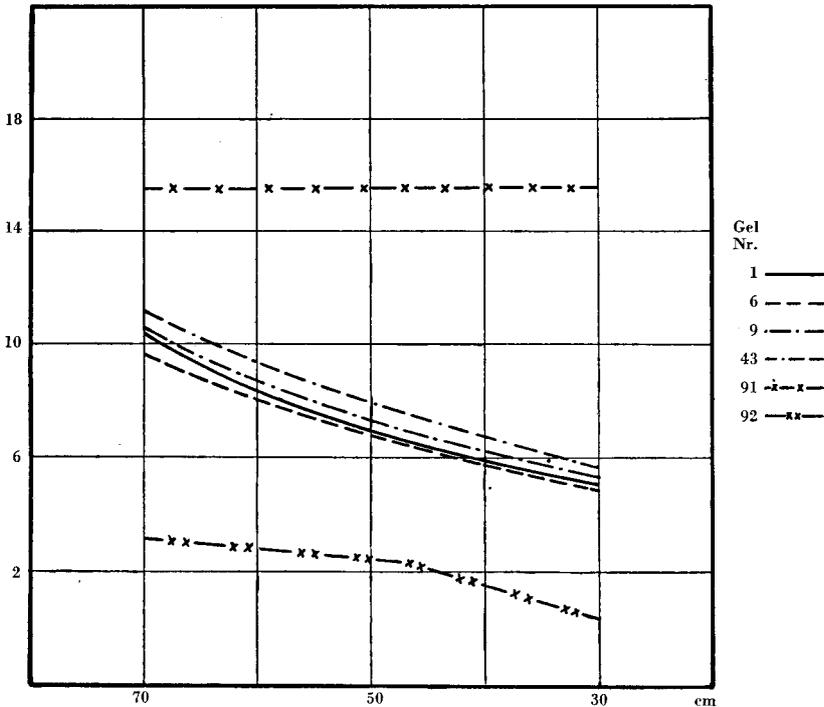


Fig. 16 Abhängigkeit der Durchbruchbelastung von der Schichtlänge

Zur Bestimmung des Einflusses der Schichtlänge, was einer Erhöhung der Kontaktzeit zwischen Gel und Adsorptiv entspricht, wurde eine konstante Gasgeschwindigkeit von 180 l/h gewählt.

**Tabelle XVIII**

Abhängigkeit der Durchbruchbeladung von der Schichtlänge (g/100 g Gel)

Gel Nr.	Durchbruchbeladung in Abhängigkeit von der Gelschichtlänge (cm)		
	70	50	30
1	10,4	7,2	5,0
6	9,6	7,1	4,9
9	10,6	7,4	5,3
43	11,1	8,1	5,6
91 Sili-	15,5	15,5	15,5
92 cagel	3,1	2,4	1,3

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 l/h wird die Durchbruchbeladung durch Verwendung der doppelten Schichtlänge nur wenig größer, da die Kontaktzeit auch bei Verwendung der einfachen Schichtlänge genügend lang ist. Wie die Werte in Tabelle XVIII zeigen, ergeben sich aber bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 180 l/h ziemliche Unterschiede. Bei Verwendung der doppelten Schichtlänge ist die Durchbruchbeladung des einzelnen Gels bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 180 l/h ebenso groß wie bei derjenigen von 60 l/h und der einfachen Schichtlänge.

#### D) Aussehen, Wassergehalt, spezifische Gewichte und Porosität der Versuchsgele

##### **Aussehen**

Damit ein Gel großtechnisch für die dynamische Gastrocknung überhaupt brauchbar ist, muß es eine gewisse mechanische Festigkeit besitzen, da sonst das Produkt bei der Lagerung in hohen Schichten (Adsorptionstürme) in den unteren Partien zerdrückt werden kann, was wiederum eine Erhöhung des Strömungswiderstandes zur Folge hat. Glasige und porzellanartige Gele eignen sich hierfür naturgemäß besser als sandige und

faserige. Unter allen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Versuchsgelen befindet sich ein einziges, das glasiges (silicagelartiges) Aussehen besitzt (Gel Nr. 1). Die übrigen Versuchsgel sind höchstens porzellanartig durchscheinend, wobei die aus den Sulfatsalzen und Aluminiumchlorid gefällten ungetrübt, die aus Aluminiumnitrat gefällten milchigtrübe durchscheinend sind. Im Aussehen sind die Gele der Versuchsreihe A am ehesten silicagelartig. Die aus sauren Aluminiumsalzen mittels Ammoniak gefällten Gele der andern Versuchsreihen sind nur durchscheinend wie Porzellan und die aus Aluminatlösung gefällten alle kalkartig.

### Restwassergehalt

Das Adsorptionsvermögen von Aluminogel steigt durch Temperaturaktivierung nur bis zu einem Restwassergehalt von 4—8%, um nachher bei weiterer Trocknung stark zu sinken. Der Restwassergehalt gibt zugleich einen Anhaltspunkt für die chemische Konstitution. Reiner Böhmit hat einen solchen von 15,8%, reiner Hydrargillit einen solchen von 47,4%. Aus der Kenntnis der Wassergehalte der reinen Modifikationen kann die Zusammensetzung eines Gels, der Mischung verschiedener Modifikationen, bestimmt werden. Ein Gel mit 8% Restwassergehalt besteht z. B. aus 50,6% Böhmit und 49,4%  $\gamma$ -Tonerde. Der Restwassergehalt soll also nicht unter 8% sinken, ansonst das Gel zuviel der inaktiven  $\gamma$ -Tonerde enthält; er soll aber auch nicht zu groß sein, da das Gel in diesem Falle zuviel Hydrargillit enthält.

**Tabelle XIX**

Restwassergehalt einiger Versuchsgel (%)

Gel Nr.	Glühverlust nach	
	12 h bei 1000° C	4 h bei 1200° C
1	19,7	19,8
6	18,3	18,5
9	19,4	19,6
63	22,0	22,9
61	22,6	22,9
84	21,2	21,6
90	8,0	8,0

Die Werte in Tabelle XIX zeigen, daß die Versuchsgel zum größeren Teil aus Böhmit und zum kleineren Teil aus Hydrargillit bestehen. Einzig Gel Nr. 90 setzt sich je zur Hälfte aus Böhmit und  $\gamma$ -Tonerde zusammen.

Sein Röntgendiagramm zeigt scharfe  $\gamma$ -Tonerdelinien, während dieselben bei Gel Nr. 1 nur noch verwischt auftreten. Bei Gel Nr. 63 sind die Böhmitlinien ( $\alpha$ -Tonerde) ziemlich scharf ausgebildet.

### Spezifische Gewichte und Porosität

Fig. 17 zeigt das zur Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes verwendete Pyknometer. Das Versuchsgel wurde in das Kölbchen K eingewogen und dasselbe bei geschlossenem Hahn B evakuiert. Dann wurde das Quecksilber aus A zulaufen gelassen, bis das Gel ganz damit bedeckt war. Darauf wurde der Hahn E geschlossen, das Pyknometer bei D getrennt und gewogen. Bei der Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes in einem gewöhnlichen Pyknometer schwimmt immer etwas Gel auf dem Quecksilber, so daß Meßfehler bis zu 25 % entstehen.

Das wahre spezifische Gewicht wurde in einem gewöhnlichen Pyknometer auf übliche Weise bestimmt.

Die Porosität wird aus den beiden spezifischen Gewichten rechnerisch bestimmt.

**Tabelle XX**

Spezifische Gewichte und Porosität einiger Gele

Gel Nr.	Scheinbares spez. Gewicht	Wirkliches spez. Gewicht	Porosität
1	1,49	3,02	50,7
6	1,50	2,88	48,0
11	1,48	2,96	51,4
46	1,65	2,95	44,1
58	1,65	2,87	42,2

In der Literatur werden für das scheinbare spezifische Gewicht Werte von 1,6—1,8 g/ccm, für das wahre spezifische Gewicht 3,25—3,35 g/ccm und für die Porosität 50—55 % angegeben. Die Werte in Tabelle XX liegen unter diesen Grenzen. Dies deutet darauf hin, daß eventuell die Aktivierungstemperatur von 300 ° C eher etwas zu hoch gewählt war, obwohl die Restwassergehalte höher liegen, als die Literatur angibt.

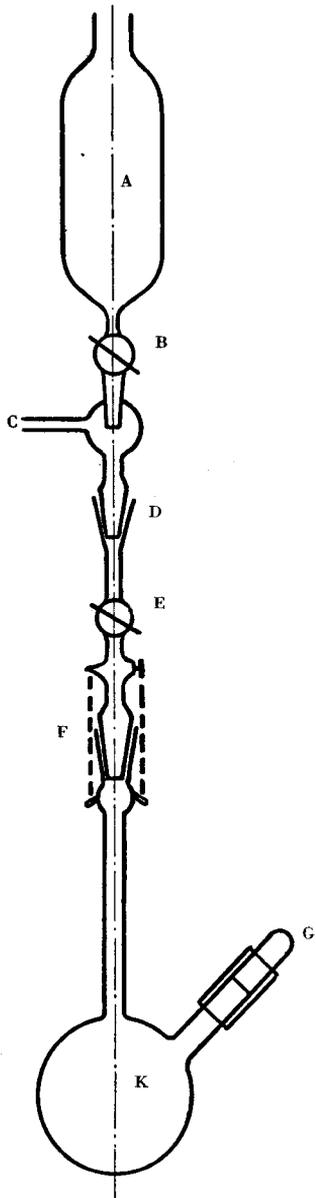
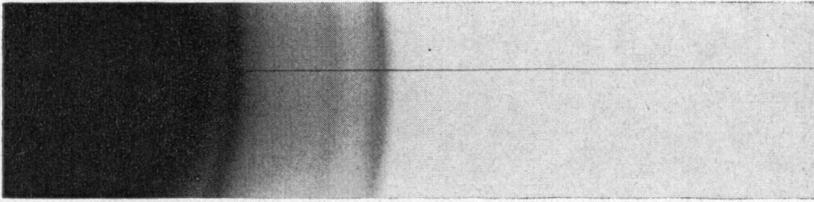


Fig. 17 Spezialpycnometer für die Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes

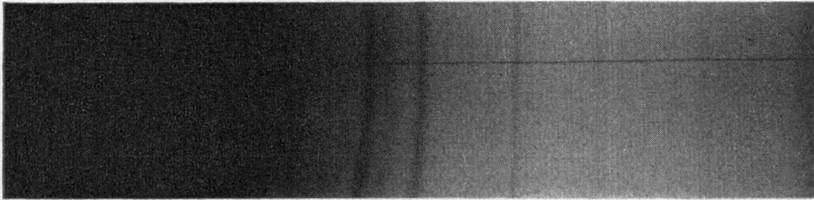
### Röntgendiagramme einiger Versuchsgele

Gel Nr. 1 Hauptlinien weder Hydrargillit noch Böhmit, doch sind wahrscheinlich Böhmitlinien sichtbar.



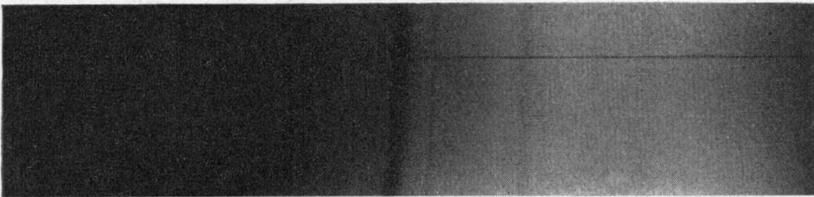
↑ stark      ↑ sehr stark

Gel Nr. 63 Böhmitlinien ziemlich scharf ausgebildet.



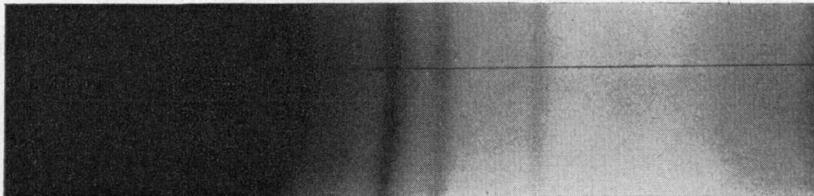
↑ stark    ↑ sehr stark

Gel Nr. 90  $\gamma$ -Tonerde und Böhmitlinien sichtbar.



↑ sehr stark

Gel Nr. 84 Reiner Böhmit, in diesem Diagramm sind gar keine andere Linien sichtbar.



↑ sehr stark      ↑ sehr stark

## E) Vergleich der Versuchsgele mit Silicagel und Aluminogelen amerikanischer Provenienz

In den Vereinigten Staaten sind schon seit einigen Jahren verschiedene Marken von Aluminogel im Handel, die sich vor allem im Reinheitsgrad und durch verschiedene Zusätze unterscheiden. Activated alumina F<sub>1</sub>, in dieser Arbeit als Gel Nr. 90 bezeichnet, ist das reinste Produkt, indem es praktisch nur aus Aluminiumoxydhydrat besteht und nur 1% Verunreinigungen enthält. Die Marke F<sub>6</sub> entspricht dem Produkt F<sub>1</sub>, nur daß es zugleich mit Kobaltchlorid als Farbindikator versetzt wurde.

Gel Nr. 92 und 93 sind Silicagele schweizerischer Provenienz, das erstere weitporig und das letztere engporig.

**Tabelle XXI**

Vergleich des aktivsten Geles jeder Versuchsreihe mit Handelsprodukten

Gel Nr.	G <sub>s</sub> g/dl	a <sub>D</sub> <sub>60</sub> g/100 ccm	a <sub>D</sub> <sub>300</sub> g/100 ccm	Gefällt durch Umsetzung von
2	97	11,8	6,6	NH <sub>3</sub> , gelöst/Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
8	80	12,6	7,0	NH <sub>3</sub> , gelöst/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
13	74	15,2	8,9	NH <sub>3</sub> , gelöst/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
18	76	15,4	9,4	NH <sub>3</sub> , gelöst/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
23	76	14,4	8,4	NH <sub>3</sub> , gelöst/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
28	72	13,5	7,4	NH <sub>3</sub> , gelöst/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
33	78	12,8	6,6	NH <sub>3</sub> , gelöst/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
36	84	11,5	6,4	NH <sub>3</sub> , gasförmig/Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
41	80	12,0	7,5	NH <sub>3</sub> , gasförmig/Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
61	70	7,3	5,2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , gelöst/Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
68	78	11,0	6,2	Aluminat/CO <sub>2</sub>
73	74	13,6	7,2	Aluminat/SO <sub>2</sub>
81	76	13,6	7,8	Aluminat/HNO <sub>3</sub>
84	80	13,8	7,0	Aluminat/Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
90	80	11,6	6,1	Aluminogel F <sub>1</sub>
91	86	12,3	5,8	Aluminogel F <sub>6</sub>
92	75	16,0	15,2	Silicagel (engporig)
93	46	4,4	2,0	Silicagel (weitporig)

Wie die Werte der Tabelle XXI zeigen, sind die aktiveren Aluminogele bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten dem Silicagel ebenbürtig und den Aluminogelen amerikanischer Provenienz überlegen. Diese letzteren

erreichen auch nicht die in der Literatur angegebenen Durchbruchbeladungen. Die aus Aluminiumnitrat gefällten Gele erreichen in den Durchbruchbeladungen die höchsten Werte, die aus Aluminiumsulfat gefällten haben dafür etwas höhere Schüttgewichte.

$\text{gH}_2\text{O}/100 \text{ ccm}$

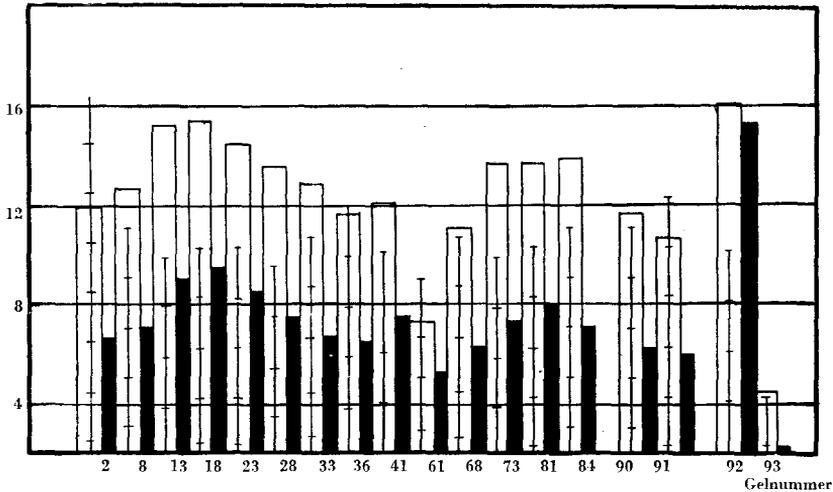


Fig. 18 Vergleich der aktivsten Versuchsgele mit Silicagel und Aluminogel amerikanischer Provenienz

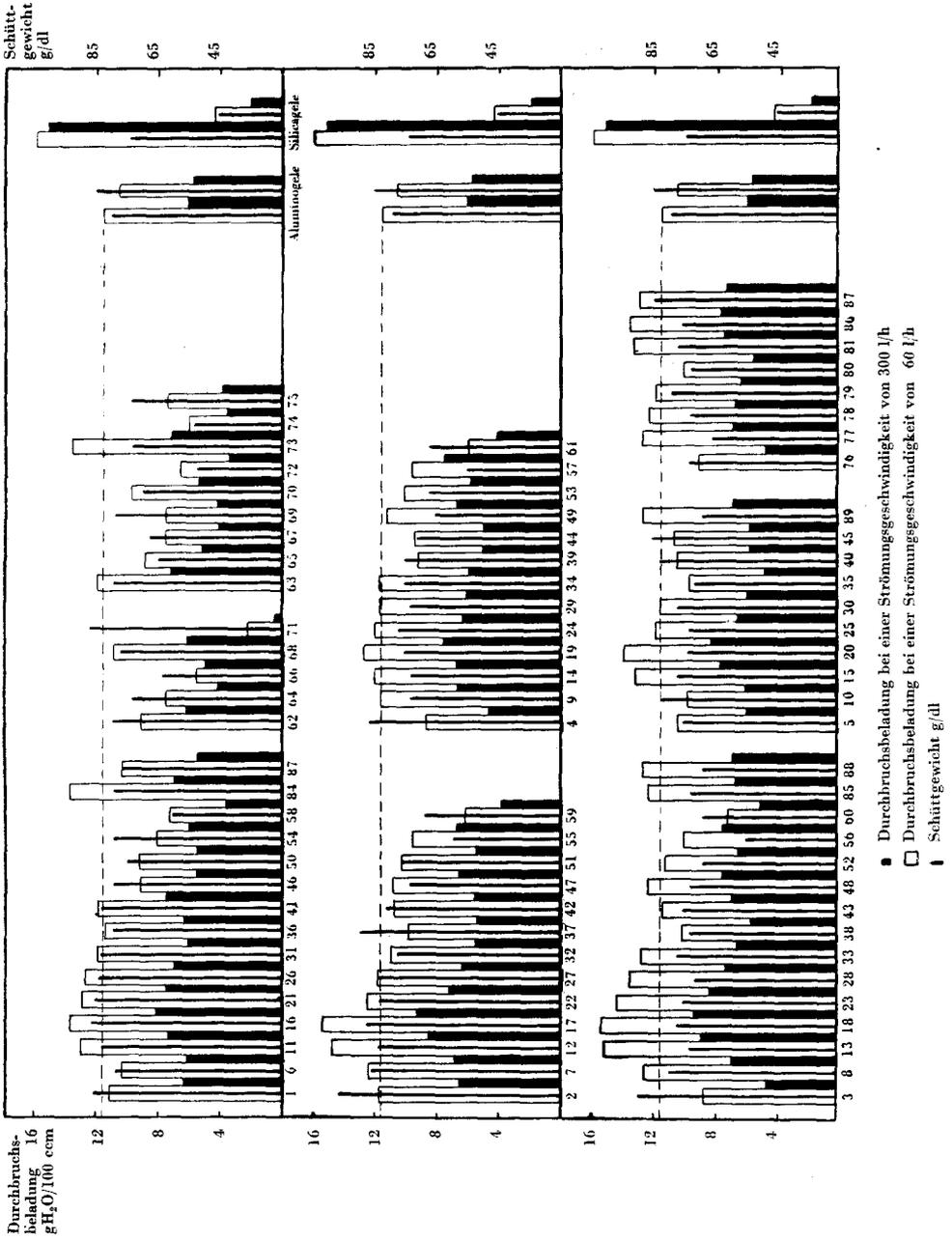
- Durchbruchbeladung bei 60 l/h
- Durchbruchbeladung bei 300 l/h
- ↓ Schüttgewicht g/dl

### Zusammenfassung

1. Anhand der Literatur wurde eine Uebersicht über die Bildung und die Eigenschaften des Aluminogels gegeben. Die Methode zu dessen Herstellung sowie die Anforderungen, die ein solches Produkt hinsichtlich seiner technischen Verwendbarkeit erfüllen soll, wurden einer näheren Betrachtung unterzogen.
2. Um einen Einblick in die Beziehungen zwischen Genesis und Adsorptionsvermögen eines Aluminogels zu erhalten, wurde eine größere Anzahl von Produkten hergestellt unter Variierung von Ausgangsmaterial, Fällungsmittel, Fällungsbedingungen etc.

3. Die im Laboratorium hergestellten Produkte wurden auf ihr Adsorptionsvermögen gegenüber Wasserdampf nach einer statischen und nach einer dynamischen Methode geprüft.
4. Ein Vergleich der erhaltenen Adsorptionswerte zeigt, daß die Adsorptionsfähigkeit eines Gels sowohl von den verwendeten Ausgangsmaterialien — Aluminiumsalz und Fällungsmittel — wie auch von der Methode der Ausfällung in hohem Maße abhängig ist. Es ergeben sich daraus einige allgemein gültige Regeln für die Herstellung von Aluminogel.
5. Bei den im Laboratorium hergestellten Gelen wurden ferner Restwassergehalt, scheinbares und wahres spezifisches Gewicht und Porosität bestimmt und die Produkte hinsichtlich Aussehen und Leistungsfähigkeit mit verschiedenen Adsorptionsmitteln des Handels verglichen.

Fig. 19 Übersicht über sämtliche Gele, ihre Durchbruchbeladungen und Schüttgewichte



## *Lebenslauf*

Am 19. Februar 1922 wurde ich, Karl Käch, Bürger von Buttisholz (Kanton Luzern), in Altdorf geboren, wo ich die Primarschule besuchte. Das Mittelschulstudium absolvierte ich am Kollegium Karl Borromäus in Altdorf und schloß es 1942 mit der Maturität Typus A ab. Ich wählte dann das Studium der Chemie an der Abteilung IV der Eidgenössischen Technischen Hochschule und erwarb nach verschiedenen Unterbrüchen durch Aktivdienst das Diplom als Ingenieur-Chemiker im Herbst 1946. Dann führte ich im Laufe zweier Jahre unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer die vorliegende Promotionsarbeit aus.

Zürich, im August 1949