

$C_{10}H_{20}$		$C_{11}H_{22}$		
Sdp. 154—157°	157—160°	165—168°	168—171°	178—181°
$d_4^{20} = 0.7863$	0.7906	0.7913	0.7929	0.7955
$n_{16} = 1.4350$	1.4367	$n_{22} = 1.4326$	1.4331	$n_{28} = 1.4338$

Natürliche Naphthene<sup>16)</sup>:

$C_8H_{16}$				
Sdp. 119°	119°	122.3°	122—124°	
$d_0 = 0.7714$	0.7649	0.7768	0.7823	
$d_{17} = 0.7582$ ;	$d_0^{18} = 0.7503$ ;	$d_0^{17} = 0.7637$ ;	$d_0^{20} = 0.7670$	

$C_9H_{18}$		$C_{10}H_{20}$		
Sdp. 135—136°	150—152°	150—152°	160—162°	162—164°
$d_0 = 0.7808$	0.8043	0.8072	0.7950	0.7936
$d_{20} = 0.7652$	$d_0^{20} = 0.7896$	$d_0^{20} = 0.7982$	$d_{15} = 0.7830$	
$\nu = 0.7664$				

$C_{11}H_{22}$	
Sdp. 168.5—170°	179—181°
$d_0 = 0.8076$	0.8119
$d_0^{20} = 0.7929$	$d_{14} = 0.8002$ ; $d_{17} = 0.7995$ .

Dieser Vergleich zeigt, daß die künstlich aus den Naphthensäuren erhaltenen Naphthene, mit Ausnahme des Undekanaphthens, ein höheres spez. Gew. besitzen als die natürlichen Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe.

### 9. Richard Willstätter und Heinrich Kraut: Über wasserarme Tonerde-Hydrate (III. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1923.)

Gefälltes Aluminiumhydroxyd ist von der Darstellungsweise abhängig in seinem chemischen Verhalten, im Wassergehalt und im Adsorptionsvermögen und zeigt darin Verschiedenheiten, die nicht mit der Dispersität der Niederschläge in einfachem Zusammenhang stehen. Die Unterschiede müssen darauf zurückgeführt werden, daß in den Gelen eine Anzahl verschiedener chemischer Verbindungen des Aluminiumoxyds mit Wasser existiert. Das Präparat (C) mit den ausgeprägtesten basischen Eigenschaften wurde in unserer zweiten Arbeit<sup>1)</sup> als feindisperses Gel beim Fällen von Aluminiumsulfat mit dem Gemisch von Ammoniak und Ammoniumsulfat gewonnen. Wir fanden in ihm das wasserreichste von den Aluminiumhydroxyden; es besitzt nämlich, über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet, die Zusammensetzung  $Al_2O_3 + 3H_2O$ , und es behält diese im trocknen Luftstrom unverändert bis 75°, was für das Vorliegen einer bestimmten chemischen Verbindung  $Al(OH)_3$  beweisend ist.

Mit abnehmender Löslichkeit in Salzsäure und Natronlauge leiten andere Darstellungsweisen des Aluminiumhydroxyds von der Tonerde C über zu der Sorte A<sup>2)</sup> von entgegengesetzter Natur, nämlich von geringster Reak-

<sup>16)</sup> *J* 15, 237 [1883], 16, 294 [1884], 18, 256 [1886], 25, 382 [1893], 30, 586 [1898]; *B.* 16, 1873 [1883], 18, 186 [1885], 30, 1213 [1897].

<sup>1)</sup> *B.* 56, 1117 [1923]. <sup>2)</sup> s. die I. Mitt.: *B.* 56, 149 [1923].

tionsfähigkeit gegenüber Säuren und Alkalien. Es soll nun untersucht werden, ob durch langdauerndes Kochen mit Ammoniak gebildete wasserärmere Präparate im Gegensatz zum Hydrat  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gemäß J. M. van Bemmelen als Aluminiumoxyd mit veränderlichen Mengen von Adsorptionswasser anzusehen sind, oder ob sie gleichfalls chemische Verbindungen des Oxyds mit Wasser enthalten. Die Bestimmung der Wasserabgabe im erhitzten, trocknen Luftstrom ergibt, daß sich auch dieses sehr schwach basische Tonerde-Gel A aus Hydraten zusammensetzt. Sie stehen zur Verbindung  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in ähnlichem Verhältnis, wie Poly-kieselsäuren und Poly-zinn-, -phosphor- und -borsäuren zu den einfachen Oxydhydraten. Durch die Verkettung mehrerer Moleküle Aluminiumhydroxyd unter Austritt von Wasser entstehen Gele von abgestufter Zusammensetzung und abnehmender basischer und saurer Natur in einer Reihe, die von dem eindeutig und präzise zu beschreibenden Hydrat  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ihren Ausgang nimmt. Ein Gel von Aluminiumhydroxyd hat seine chemische Konstitution und ist von chemischen und physikalischen Einflüssen bei seiner Bildung abhängig (Alkalität, Konzentration, Temperatur); sie ist bedingt durch den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem primären Aluminiumhydroxyd, wie die Konstitution organischer Kondensationsprodukte, z. B. Stärke, Cellulose, von dem Verlauf der Wasserabspaltung aus primärem Kohlehydrat. Diese Auffassung ergänzt die Anschauung von V. Kohlschütter<sup>3)</sup> über das Verhalten disperser Aluminiumhydroxyde, »die durch topochemische Umsetzung kristallisierter Salze als pseudomorphe Gele erhalten« und »in Abhängigkeit von ihren Bildungsbedingungen untersucht« wurden. Nach V. Kohlschütter überwiegt im Verhalten des dispersen Aluminiumhydroxyds »die seiner chemischen Natur entsprechende Reaktionsfähigkeit, doch wird diese von den Dispersitätseigenschaften beeinflusst«.

#### Tonerde-Präparate A.

Die für die Enzym-Adsorption oft angewandte Sorte wird durch Fällen von Aluminiumsulfat mit konz. Ammoniak und langdauerndes Erhitzen des Niederschlags mit Ammoniak gewonnen. Ihre Eigenschaften, nämlich die Dispersität, der Wassergehalt (nach Vakuumtrocknung über Phosphorpentoxyd), die Säurelöslichkeit sind schwankend. Sie sind nur teilweise von genau zu bestimmenden Faktoren abhängig, nämlich vom Erwärmen oder Kochen mit Wasser, Ammoniak + Ammoniumsulfat oder Ammoniak allein, andernteils aber von Einzelheiten der Versuchsausführung, die sich nicht leicht festhalten und beschreiben lassen. Daher ist die Beschaffenheit dieser Präparate nicht genau vorauszubestimmen und nicht sicher zu reproduzieren. Präparate von der angestrebten gelatinösen Beschaffenheit erweisen sich hochvakuum-trocken als wasserarm, solche von ungünstigerer Dispersität, flockige bis grobpulvrige, besitzen höheren Gehalt von chemisch gebundenem Wasser. Je feiner dispers der als Aluminiumhydroxyd B<sup>4)</sup> bezeichnete erste Niederschlag aus Aluminiumsalz mit konz. Ammoniak ausfällt, desto günstigere kolloidale Eigenschaften pflegt auch noch das Endprodukt nach längerem Kochen mit Ammoniak zu besitzen. Der Wassergehalt wird durch längeres Erhitzen mit Wasser oder besser mit Ammoniak

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 105, 1 [1918]; V. Kohlschütter und N. Neuenschwander, Z. El. Ch. 29, 246 [1923].

<sup>4)</sup> s. die I. Mitt., S. 150.

mehr und mehr vermindert; die Anhydrierung verläuft aber träge bei Tonerde-Fällungen, die von Anfang an mehr flockig-pulvrige Beschaffenheit aufweisen:

Ein Tonerde-Präparat, das flockig ausfiel, enthielt unmittelbar nach der Abscheidung 38,5, nach 4-tägigem Kochen 24,5, nach 10 Tagen 24,0 und nach 17 Tage langem Kochen 22,0%  $H_2O$  (Nr. 3 d. Tabelle). Die Zahlen für den Wassergehalt sind auf das Gewicht nach dem Glühen berechnet und beziehen sich in allen Fällen auf den Zustand der Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum-Exsiccator.

Ein anderes, in plastischem Zustand ausgefallenes Präparat wies nach 5-stdg. Einblasen von Dampf in die Fällungsflüssigkeit 28,8 (Nr. 4 d. Tabelle), nach darauf-folgendem 2-tägigem Kochen 23,8% Wasser (Nr. 2 d. Tabelle) auf.

Einige Einzelheiten über Darstellung und Eigenschaften beziehen sich auf gut gelungene und typische Präparate A.

Die siedende Aluminiumsulfat-Lösung trug man entweder (nach der Vorschrift für A in der I. Mitt.) langsam oder (nach der Vorschrift für B) auf einmal unter raschestem Vermischen in das auf 50—55° erwärmte 20-proz. Ammoniak ein. Nach 5 Stdn. langem Erwärmen oder Einleiten eines gelinden Wasserdampf-Stromes wurde die Ammoniumsulfat-Lauge dekantiert und mit frischem 20-proz. Ammoniak das Erhitzen mindestens 2 Tage fortgesetzt. Nach der 1. Fällungsweise gewonnene Präparate enthielten (hochvakuum-exsiccator-trocken) 23,0 (Nr. 1 d. Tabelle) und 23,8% Wasser (Nr. 2 d. Tabelle), nach der 2. Weise gefällte 27,7 und 24,4%. Im allgemeinen sinkt mit abnehmendem Wassergehalt die Reaktionsfähigkeit dieser Tonerde-Gele. Einige Präparate lösten sich beim Erhitzen mit 15-proz. Salzsäure nicht auf, oder erst nach mehreren Stunden, während andere schon von 5-proz. Salzsäure in 2½ Stdn. gelöst wurden. Mit 1-proz. Salzsäure war in keinem Falle bei stundenlangem Erwärmen eine Einwirkung sichtbar, so leicht die Tonerde B dadurch schon in der Kälte peptisiert wird. Von 12-proz. Essigsäure wird sowohl A wie B peptisiert.

Noch wesentlichler als die basische Natur wird die saure durch den Übergang von B in A geschwächt. Die anhydrischen Tonerde-Gele A sind gegen 0,1- und 1-proz. Alkalilauge anscheinend ganz unempfindlich (Unterschied von B), sie gehen erst beim Kochen mit starker Natronlauge klar in Lösung als Aluminat.

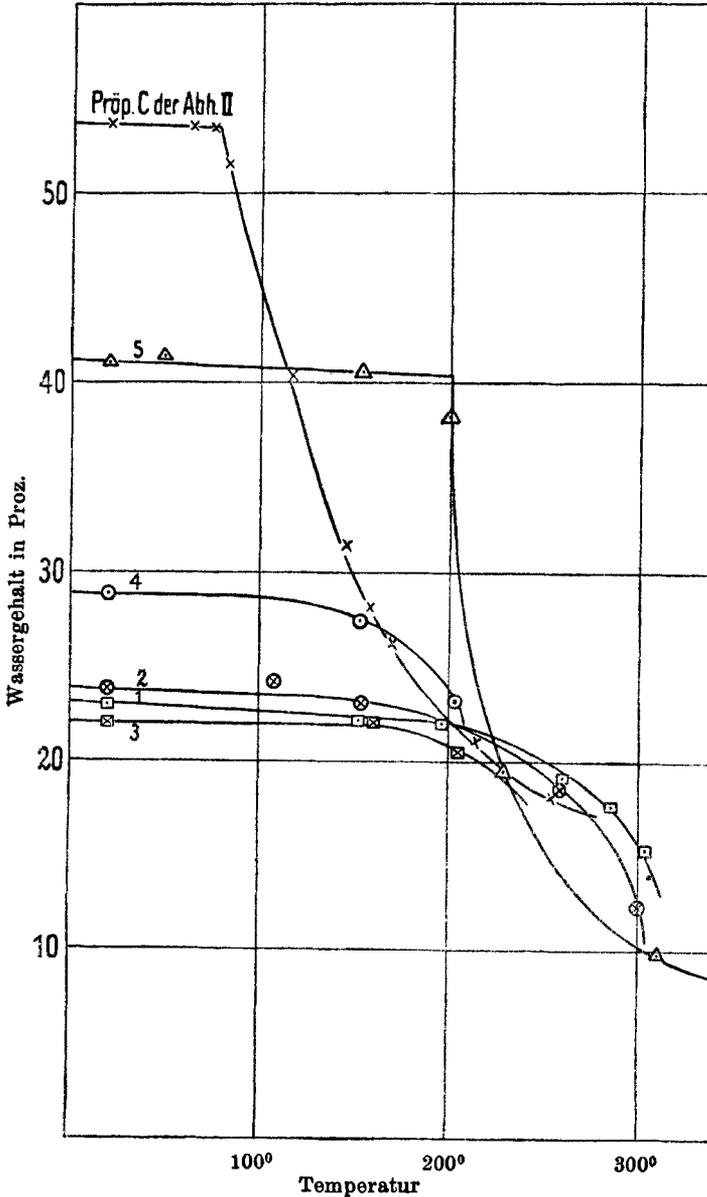
Also sind bei der Anhydrierung der Tonerde zunächst von C zu B die basischen Eigenschaften wesentlich abgeschwächt, kaum die sauren, dann sind von B zu A die basischen noch weiter, zugleich aber auch die sauren vermindert. Nachweis der Hydrate<sup>5)</sup>.

Das Verhalten der Tonerde-Gele beim Trocknen in der Wärme ist grundverschieden, wenn die Präparate 1. in feuchtem Zustand, 2. nach raschem Trocknen (im Hochvakuum über  $P_2O_5$ ) im Luftstrom entwässert werden. Wie sich in der 2. Mitteilung beim Tonerdehydroxyd C im Temperaturbereich von 20—75° ergeben hat, so zeigt es sich nun (vergl. Tabelle und Figur 1) an einer Reihe von Präparaten, die exsiccator-trocken zwischen 22 und 41%  $H_2O$  (ber. auf  $Al_2O_3$ ) enthalten, daß sie in einem trocknen Luftstrom bis 150° entweder vollkommen oder annähernd gewichtskonstant bleiben. Unter den geprüften neuen Präparaten sind Tonerde-Gele A von ausgezeichneter kolloidaler Beschaffenheit (Nr. 1 und 2 der Tabelle) neben anderen, die ihrer Natur nach zwischen den Sorten C und B einzureihen sind, und auch typische Tonerde B. Aus der Beständigkeit im wasserfreien Luftstrom in einem solchen Temperaturintervall geht hervor, daß in den untersuchten Gelen das Wasser, das sie im exsiccator-trocknen Zustand enthalten, chemisch gebunden ist. Es ist aber nicht bekannt, ob die Hydrate, die exsiccator-

<sup>5)</sup> Die analytischen Belege dieser und der nachfolgenden Arbeit sind auf Wunsch der Redaktion weggelassen worden.

trocken gefunden werden, zuvor in den wäßrigen Suspensionen der Gele mit demselben Gehalt an chemisch gebundenem Wasser vorhanden waren. Auch darf nicht angenommen werden, daß im allgemeinen einheitliche Hydrate vorliegen. Die Formeln, die sich in den beschriebenen Fällen für Aluminiumoxydhydrate berechnen lassen, sind kompliziert; sie haben wenig Bedeutung, denn es kann sich häufig um Gemische verschiedener Hydrate handeln.

Fig. 1. Exsiccator-trockne Tonerde-Präparate in trockenem Luftstrom erhitzt.



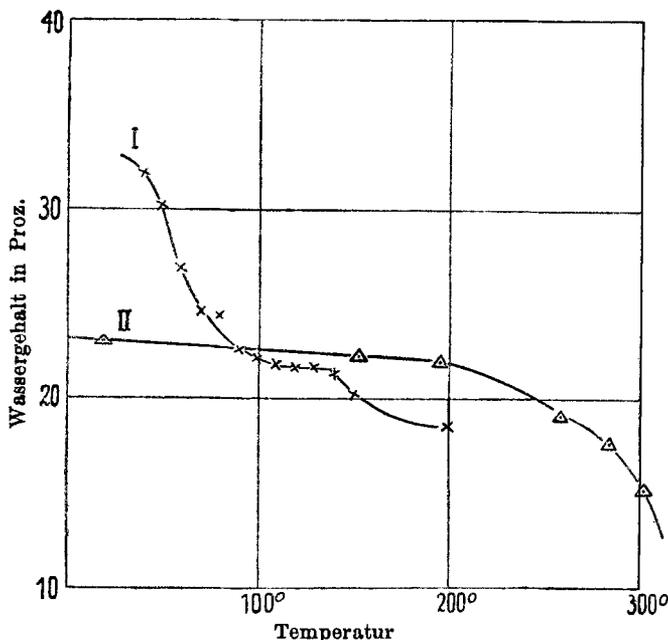
Welches aber auch der Wassergehalt und der Hydrat-Zustand dieser Tonerde-Gele, solange sie in Wasser suspendiert sind, sein mag, aus der Trocknungskurve des Präparates C, das vielleicht zuerst  $\text{Al}(\text{OH})_3 + n\text{H}_2\text{O}$ , exsiccator-trocken aber  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ist, folgt soviel, daß die Präparate, die exsiccator-trocken im allgemeinen Werte



ergeben, im ursprünglich feuchten Zustand nicht  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sein können, sondern auch schon Verbindungen oder Gemische aus Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n-x}\text{H}_2\text{O}$ , also Poly-metallhydroxyde sind. Bis zum Endwert, dem Hydrat  $\text{AlO}(\text{OH})$ , hat die Wasserabspaltung beim Erhitzen des normalen Tonerdehydrats von der Hydrargillit-Formel mit Ammoniak noch nicht geführt.

In der Figur 2 wird der Trocknungsverlauf des feuchten Tonerde-Gels A in einem bei  $18^\circ$  mit Wasserdampf gesättigten Luftstrom und die Wasserabgabe des nämlichen, aber rasch im Hochvakuum über Phosphor-pentoxyd getrockneten Präparats verglichen. Auch das erste Trocknungs-verfahren hat mit der Konstanz von  $120\text{--}140^\circ$  ein Hydrat aufgedeckt, aber dieses ist ein anderes, sogar wasserärmeres, und bei steigender Temperatur mit steilerem Abfall sich zersetzendes Hydrat, als das im exsiccator-trocknen Zustand vorliegende. Zu den Einzelbestimmungen diene dabei für jede Temperatur eine neue Substanzprobe, so daß das feucht angewandte Präparat in jedem Temperaturgebiet wenigstens anfangs sich wirklich in feuchter Atmosphäre befand.

Fig. 2. Tonerde-Präparat A (Nr. 1) in feuchtem (I) und in exsiccator-trocknem (II) Zustand entwässert.



Dieser Vergleich führt zu der Schlußfolgerung, daß während der Trocknung der Adsorptionswasser enthaltenden Präparate eine Umwandlung in

neue wasserärmere durch die Temperaturerhöhung bewirkt wird, während es in trockner Atmosphäre am Agens dafür fehlt. Die Trocknung der feuchten Gele ist als eine ähnliche Einwirkung wie ihre Erhitzung mit Wasser oder Ammoniak zu betrachten. Dadurch erklärt es sich, daß es in so zahlreichen Versuchen mißlungen ist, Hydrate in den Hydrogelen verschiedener Hydroxyde nachzuweisen.

Tabelle.

Wasserabgabe einiger über  $P_2O_5$  im Hochvakuum getrockneter Tonerde-Präparate in trockenem Luftstrom (in % Wasser ber. auf das Trockengewicht).

	Präparate				
	Nr. 1 typisches A	Nr. 2 typisches A	Nr. 3 pulvrig	Nr. 4 zur Sorte B gehörig	Nr. 5 grobpulvrig
20°	23.0	23.8	22.1	28.8	41.1
100°	—	24.3	22.4	—	39.8
150°	22.1	23.0	22.0	27.4	40.3
200°	21.8	22.0	20.5	23.2	38.2
250°	19.0	18.7	—	—	19.4
300°	15.1	12.4	—	—	9.7

### 10. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Walter Fremery: Zur Kenntnis der Zinnsäuren (IV. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1923.)

Das Verhältnis zwischen Zinnsäure und Metazinnsäure hat Th. Graham<sup>1)</sup> mit den Worten erklärt: »Diese beiden Modifikationen sind weiter nichts als Hydrate mit ungleichem Wassergehalt, aber es ist schwierig zu bestimmen, welche Proportion Wasser zu einer jeden wesentlich erforderlich ist.« Und Graham hat den Sinn dieses Satzes durch einen Hinweis auf die Beziehungen zwischen den Phosphorsäuren noch deutlicher gemacht, die seine eigenen Untersuchungen erhellt hatten.

Diese Betrachtung der Zinnsäuren und der in vielem ähnlichen Kieselsäuren ist aber in den letzten Jahrzehnten mehr und mehr durch kolloidchemische Anschauungen verdrängt worden, die J. M. van Bemmelen<sup>2)</sup> durch seine Hydrat-Analysen begründet hat. Mit besonderer Klarheit und Bestimmtheit hat W. Mecklenburg<sup>3)</sup> seinen bekannten Untersuchungen das Folgende als zu beweisenden Satz vorausgeschickt: »Die a-Zinnsäure und die b-Zinnsäure sind kolloidale Modifikationen des in Wasser wenig oder gar nicht löslichen hydratischen Zinddioxyds, die sich durch ihre Teilchengröße voneinander unterscheiden; die a-Zinnsäure besteht aus relativ kleinen, die b-Zinnsäure aus relativ großen Teilchen.« Von diesem beherrschenden Gedanken wurde Mecklenburg zu einer neuen Theorie für die Erklärung der großen Zahl von Zinnsäuren geführt, zur Annahme zweier Arten von Teilchen, der Primär- und der Sekundär-Teilchen.

<sup>1)</sup> A. 13, 146 [1835].

<sup>2)</sup> B. 13, 1466 [1880]; R. 7, 37 [1888] u. zw. S. 87, abgedruckt in »Die Adsorption«, Dresden 1910, S. 54.

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 64, 368 [1909], 74, 207 [1912], 84, 121 [1913]. Zu ähnlichen Ergebnissen kam vor kurzem H. B. Weiser, Journ. physical Chem. 26, 254 [1922], dessen Abhandlung uns nur im Referat des Zentralblattes zugänglich ist: C. 1923, I 1414.