

sich ein farbloses Öl aus, das rasch erstarrte. Farblose, schmale Prismen aus Alkohol. Schmp. 142—143°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und Benzin.

0.0925 g Subst.: 6.55 ccm N (6°, 753 mm). — $C_{21}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.5.

Bei ähnlichen Versuchen mit dem bei 175° schmelzenden *N*-Benzozat des *h*-Oxims entstanden harzige Produkte, aus denen keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte.

Marburg, Chemisches Institut.

159. A. Lottermoser und F. Friedrich: Beitrag zur Kenntnis des Aluminiumoxyd-Geles und -Soles.

(Eingegangen am 2. April 1924.)

Die Beschaffenheit des Aluminiumoxydes in wasserhaltigem Zustand, also als Gel, hängt von den Umständen seiner Entstehung ab. Diese sind: die Art der Reaktion, die Konzentration der Reagenzien und die Temperatur. Es ist eine jedem Analytiker wohlbekannte Tatsache, daß man das Gel aus Aluminiumsalzen durch Ammoniak bei Temperaturen zwischen 60° und 70° fällen soll, da bei Siedehitze dasselbe in einen schleimigen Zustand übergeht, in dem es nur sehr schwierig weiter zu behandeln, vor allem auszuwaschen ist. Weiter ist von Kohlschütter¹⁾ gezeigt worden, daß durch Einbringen von Alaun-Krystallen in Ammoniak-Lösung des Gel in Pseudomorphosen nach jenen entsteht. Es ist ferner bekannt, daß das Aluminiumoxyd-Gel meist seinen Zustand mit der Zeit verändert, daß es einem Alterungsprozesse unterworfen ist, welcher durch Temperatursteigerung beschleunigt wird. Dieser Prozeß besteht, kurz gesagt, in einer Abnahme der wirksamen Oberfläche des Gels, welche sich vor allen Dingen in einer Erschwerung des Lösungsvorganges äußert. Arthur Müller²⁾ empfiehlt deshalb bei seinen Peptisationsversuchen das für den Peptisationsvorgang vorzubereitende Gel »in einem Zuge« auszuwaschen, weil es sonst unter Umständen im Peptisationsmittel unlöslich werden kann.

Wir haben nun versucht, ein Gel mit möglichst großer Oberfläche und zartestem Bau herzustellen, welches diese Beschaffenheit möglichst lange, vielleicht praktisch unbegrenzte Zeit beibehält und deshalb ohne Gefahr der Veränderung einem möglichst intensiven Waschprozesse unterworfen werden kann. Die erste zu erfüllende Bedingung war hier die Anwendung geringer Konzentration der Reagenzien, die zweite die Fällung in der Kälte. Wenn man aber z. B. Ammoniak zur Lösung des Aluminiumsalzes zusetzt, wie man in der Regel zu tun pflegt, so ist man vor schneller Alterung des Gels nicht geschützt. Das D. R. P. 333 388 gibt nun eine Methode an, ein nicht alterndes Aluminiumoxyd-Gel darzustellen durch Einbringen einer Alaun-Lösung bei tiefer Temperatur in die äquivalente Menge Ammoniak-Lösung unter sanftem Umrühren und Vermeidung jeglicher schlagender Erschütterung des Gels. Wir haben nun absichtlich nicht Alaun als Ammoniumsalz verwendet, weil wir mit Recht fürchteten, daß das Sulfat-Ion nur sehr schwierig aus dem Gel auszuwaschen sein würde, sondern wir haben von Kahlbaum bezogenes, reinstes Aluminiumchlorid benutzt. Es ist des-

¹⁾ Z. a. Ch. 105, 1—25 [1918].

²⁾ Z. a. Ch. 57, 311—322 [1908].

halb nicht zu verwundern, daß wir gezwungen waren, die Konzentrationen und die Mengenverhältnisse der Reagenzien anders zu wählen, als sie in der Patentschrift für Alaun angegeben sind. Nach vielen Versuchen, welche hier nicht einzeln aufgeführt werden können, haben wir folgende Vorschrift als die zweckmäßigste erkannt:

150 ccm einer etwa $\frac{n}{10}$ - $\text{NH}_4(\text{OH})$ -Lösung mit oder ohne Zusatz von etwas NH_4Cl , welche sich in einem von außen mit Eis und Wasser gekühlten Bechergläse befinden, werden mit Hilfe eines spiralig geformten Glasrohres durch einen schwachen, vorher durch Ammoniak-Lösung geleiteten Luftstrom in sanft kreisende Bewegung versetzt. In diese Lösung werden in kleinen Portionen unter jeweiliger minutenlanger Unterbrechung des Zusatzes 50 ccm $\frac{n}{10}$ - AlCl_3 -Lösung eingebracht. Man erhält so eine milchartige, äußerst zarte Fällung ohne die geringste Klumpen- oder Niederschlag-Membran-Bildung in einem reichlichen Überschusse von Ammoniak, welcher durch den mit Ammoniak beladenen Luftstrom noch erhöht wird. Das erhaltene Gel muß nun sofort gereinigt werden. Zu dem Zwecke darf man aber nicht etwa versuchen, es abzufiltrieren und zu waschen, sondern man verfährt folgendermaßen:

Man bringt das Gel samt Mutterlauge in einen Kollodiumsack, den man durch Ausgießen von 300—400 ccm fassenden Bechergläsern mit 6-proz. Alkohol-Äther-Kollodium in der üblichen Weise hergestellt³⁾ und mit einem festen Hals, bestehend etwa aus kleinen Bechergläsern ohne Boden, versehen hat. Dieser Hals wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein gleicher Luftrührer, wie er bei der Fällung beschrieben wurde, hindurchgeht, dessen andere Bohrung frei bleibt oder mit einem eben unter den Stopfen reichenden, kurzen Glasrohre versehen wird⁴⁾. Den Kollodiumsack hängt man in einen mit Ablaufheber versehenen, wassergefüllten großen Trichter, in den dauernd langsam oben destilliertes Wasser eintropft, während durch den Kollodiumsack ein sanfter Luftstrom streicht, welcher dessen Inhalt dauernd durchrührt und damit auch das Gel in Suspension erhält. Solcher Dialysatoren kann man natürlich so viel nebeneinander schalten, als der Platz im Laboratorium zureicht. Die Dialyse erfolgte gegen destilliertes Wasser mit der spez. Leitfähigkeit K_{25} von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm.

Es zeigte sich, daß nach 19-stdg. Dialyse Waschwasser und Gel vollkommen ammoniak-frei⁵⁾ waren. Dann konnte im Waschwasser deutlich neben Chlor-Ion Aluminium-Ion nachgewiesen werden⁶⁾. Wenn auch endlich im Waschwasser die Reaktion auf Chlor-Ionen verschwand, so war es doch nicht möglich, das Gel vollkommen von Chlor-Ionen zu befreien, wenn wir auch auf einen recht kleinen,

³⁾ Lillie nach Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 43.

⁴⁾ Das Rührprinzip bei der Dialyse ist nicht neu, ich verweise deshalb auf den von Gutbier konstruierten Rührdialysator, B. 55, 1518—1523 [1922].

⁵⁾ Zum Zwecke des Nachweises von NH_4^+ im Gel wurde dieses mit Lauge destilliert, das Destillat wurde in ammoniak-freiem Wasser absorbiert und dieses dann mit Nessler's Reagens nach Treadwell, Analytische Chemie I [1918], S. 61, geprüft.

⁶⁾ Dies geschah mit Hilfe der Attackschen Aluminium-Probe (F. W. Attack, J. Soc. Chem. Ind. 34, 647 und C. 1915, II 491): 5 ccm der zu prüfenden Lösung versetzt man mit 1 ccm einer 0.1-proz. Lösung von Alizarin S und Ammoniak bis zur Purpurfärbung. Dann kocht man auf, kühlt ab und säuert mit verd. Essigsäure an. Rotfärbung oder gar Niederschlagsbildung zeigt die Gegenwart von Al^{+++} an. Auf diese Weise kann man noch 1 Tl. Al^{+++} in 10^7 Tln. Wasser nachweisen.

⁷⁾ Zum Nachweis von Cl^- im Gel wurde dieses durch chlor-freie Salpetersäure gänzlich gelöst. Die Lösung wurde mit chlor-freiem Ammoniak gefällt und erst im angesäuerten Filtrate mit Ag^+ auf Cl^- geprüft. Bei Gegenwart von Al^{+++} kann durch

praktisch zu vernachlässigenden Gehalt kommen konnten⁷⁾. Da derselbe in Ermanglung eines Nephelometers nicht quantitativ ermittelt werden konnte, so mußten wir uns darauf beschränken, die Reinigung des Gels durch Dialyse mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen zu verfolgen. Eine solche Messungsreihe an einer aus 150 ccm $\frac{n}{10}$ -NH₄(OH) und 50 ccm $\frac{n}{10}$ -AlCl₃ mit einem geringen Zusatz von NH₄Cl erhaltenen Gel-Aufschlammung zeigt folgende Tabelle:

K ₂₅ sofort nach der Reaktion	. 0.0542	rez. Ohm,
» » 1 Stde. Dialyse	. 0.0277	» » ,
» » 6 Stdn. »	. 0.00813	» » ,
» » 22 » »	. 0.00246	» » ,
» » 40 » »	. 0.0000125	» » ,
» » 50 » »	. 0.00000988	» » .

Der letzte Wert blieb konstant selbst nach Umfüllen der Gel-Aufschlammung in einem ausgedämpften Glaszylinder, welcher gut verschlossen gehalten wurde. Hier setzte das Gel nicht mehr ab und selbst nach einer Aufbewahrungszeit von 6 Monaten war es noch vollkommen z. B. durch AlCl₃ peptisierbar.

Während der Dialyse zeigte sich noch eine bemerkenswerte Änderung im Aussehen des Gels, welche zweifellos in engem Zusammenhange mit der Eigenschaft desselben steht, nicht zu altern. Während das Gel vor der Dialyse eine milchige Emulsion darstellt, deren Teilchen beim Umrühren durch den Luftstrom nicht die mindeste Struktur zeigen, tritt im Laufe der Dialyse nach und nach eine Schlierenbildung auf, die auf eine mikrokristallinische Struktur der Teilchen hinweist und in enger Beziehung zum Auftreten von Al⁺⁺⁺ im Waschwasser steht. Die Reaktion zwischen Aluminiumchlorid und Ammoniak können wir durch die Formel ausdrücken: $\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_4(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$, wenn wir uns bewußt bleiben, daß im Gel nicht etwa das Aluminiumhydroxyd der Zusammensetzung Al(OH)₃, sondern ein höchst komplexes, wasserhaltiges Aluminiumoxyd vorliegt. Wenn wir nun das zweiphasige System dialysieren, so werden alle dialysablen Substanzen nach Maßgabe ihrer Diffusions-Geschwindigkeiten durch die Membran gehen. Demnach werden die Hydroxyl-Ionen schnellsten verschwinden müssen. Das hat aber nach dem Massenwirkungsgesetze zur Folge, daß sich das Gleichgewicht von rechts nach links verschiebt, also AlCl₃ regeneriert wird, derselbe Vorgang, der bei andauerndem Kochen einer selbst mit überschüssigem Ammoniak versetzten Aluminiumchlorid-Lösung einsetzt. Aluminiumchlorid aber übt auf das Gel des Aluminiumoxydes eine ausgesprochene Peptisationswirkung aus, und das hat die Strukturänderung des Gels, die dauernde Suspendierung desselben und die Unmöglichkeit zur Folge, dasselbe vollkommen von allen Elektrolyten, in unserem Falle von Aluminiumchlorid durch Dialyse zu befreien. Daß diese Überlegungen den Tatsachen entsprechen, wird einmal dadurch erhärtet, daß es nicht möglich ist, durch Dialyse des Gels bei andauernder Zuführung von NH₃ mit dem rührenden Luftstrom ein weiter gereinigtes und trotzdem peptisierbares Gel darzustellen. Vielmehr tritt hier schon nach 12-stdg. Dialyse eine solche Oberflächenverkleinerung des Gels ein, daß dasselbe zum größten Teil als sandiger Niederschlag zu Boden sinkt und unfähig geworden ist zu peptisieren. Weiter aber war bei der

Schutzwirkung desselben Cl⁻ leicht übersehen werden. Bei sehr kleinen Cl⁻-Mengen ließen wir das äußerst fein dispers, also kolloid sich bildende AgCl durch Alkohol-Zusatz und Erwärmen auf 40° nach Lamb, Carleton und Weidrum, Am. Soc., 42, 251 [1920], erst bis zum Trübungsmaximum reifen.

Dialyse eines Gels, entstanden durch Eintröpfeln von $^{n/10}$ -Aluminiumchlorid-Lösung in weniger als die äquivalente Menge $^{n/10}$ -Ammoniak-Lösung schon nach 30 Min. die Schlierenbildung und Aufhellung der erst stark trüben Flüssigkeit zu bemerken, und nach 3-stdg. Dialyse war ein wasserklares Sol entstanden. Hier hatte also das AlCl_3 genügt, um das gesamte Gel zu peptisieren.

Die Erscheinungen bei der Dialyse des Aluminiumoxyd-Gels gegen Wasser gaben nun einen sehr willkommenen Aufschluß über die Ursache der Entstehung sogenannter elektrolyt-freier kolloider Lösungen des Thorium-, Zirkon- und Uranylhydrates durch Szilard⁸⁾. Dieser fällt Thorium- bzw. Zirkonnitrat-Lösungen mit überschüssigem Ammoniak und dekantierte den Niederschlag so lange mit kohlen säure-freiem, destilliertem Wasser, bis er bei der Destillation mit Natronlauge kein Ammoniak mehr abgab. Dann setzte sich der Niederschlag nicht mehr ab, sondern bildete eine milchartige, trübe Flüssigkeit, welche sich sogar unverändert filtrieren ließ, deren elektrische Leitfähigkeit »fast⁹⁾ gleich dem des reinen, destillierten Wassers« war. Es ist gar kein Zweifel, daß die Elektrolytspuren die Suspendierung des Gels bedingen und von einem geringen Rückwärtsverlauf der Fällungsreaktion herrühren, da beim Auswaschen auch hier die OH^- zuerst verschwinden.

Mit dem von uns erhaltenen, sehr reinen Aluminiumoxyd-Gele haben wir nun weitere Versuche angestellt. Es peptisiert mit Aluminiumchlorid-Lösung langsam und nicht vollständig in der Kälte, vollkommen zu einem wasserklaren Sole beim Erwärmen auf 60—70°. Die erhaltenen Sole zeigen ebenso wie direkt aus unvollkommen neutralisierten AlCl_3 -Lösungen durch Dialyse gewonnenen den Tyndall-Effekt. Unter dem Ultramikroskop ist nur ein nicht vollkommen auflösbarer, milchweißer Lichtkegel neben vielen hellen, in sehr heftiger Bewegung befindlichen Ultramikronen zu erkennen. Sie enthalten also auch viel Amikronen. Im elektrischen Potentialgefälle wandert die disperse Phase nach der Kathode, eine Erscheinung, die bekanntlich schon von Linder und Pikton¹⁰⁾ festgestellt worden ist und auf die Peptisation durch die positiven Aluminium-Ionen zurückzuführen ist¹¹⁾. Über die Konstitution dieser Sole soll später an anderer Stelle berichtet werden, sie wurde mit Hilfe von physikalisch-chemischen Methoden ermittelt.

Als wir aber zu einem bis auf Chlorspuren durch Dialyse gereinigten Gele Ammoniak zusetzten, um durch darauf folgende erneute Dialyse diese Spuren zu beseitigen, zeigte sich die interessante und unseres Wissens bis jetzt noch nicht bekannte Tatsache, daß das Gel auch selbst durch wenig Ammoniak sich vollkommen peptisierte. Es entstand ein wasserklares Sol. Die disperse Phase in demselben ist, wie nicht anders zu erwarten war, negativ geladen, im elektrischen Potentialgefälle wandert sie nach der Anode. Es sind in diesem Falle Aluminat-Ionen, die die Ladung der dispersen Phase bedingen. Aber das erhaltene Sol ist unbeständig, nach längerer Zeit beim Stehen, schneller beim Schütteln und sofort beim Erhitzen scheidet sich ein Niederschlag aus, der aber nicht etwa als milchige

⁸⁾ Journ. de chim. phys. 5, 488 [1907] und Beiträge zur allgem. Kolloidchemie, Dresden 1908, S. 14 und 15.

⁹⁾ auch im Original gesperrt gedruckt. ¹⁰⁾ Soc. 71, 568.

¹¹⁾ Mona und Pauli, Kolloid.-Ztschr. 29, Heft 6 [1921].

Trübung erscheint, sondern offenbar eine dichtere Form des wasserhaltigen Aluminiumoxydes, etwa so wie sie im Bayer-Prozeß auftritt, darstellt. Es ist deshalb auch nicht möglich, das negative Aluminiumoxyd-Sol durch Dialyse zu reinigen. Auch durch NH_4Cl und NaCl wird das Sol koaguliert. Die Fällung durch NH_4Cl könnte ja wie bei der Lösung des Aluminiumoxyds in Natronlauge durch Herabsetzung der OH^- -Konzentration bedingt sein, die Fällung mit NaCl beweist aber, daß es sich in beiden Fällen um eine reine Elektrolyt-Koagulation eines Hydrosols handelt. Im übrigen bildet das negativ geladene Aluminiumoxyd-Sol eine typische Bestätigung der Weimarnschen Peptisationsgesetze. Eine hohe OH^- -Konzentration löst Aluminiumoxyd-Gel zum Aluminat, eine kleine dagegen löst es praktisch nicht, kann es dagegen, wenn es nur eine genügend lockere Beschaffenheit hat, peptisieren. Doch ist die Löslichkeit des Aluminiumoxyd-Gels in Ammoniak zu 1 Tl. Al_2O_3 auf 18.752 Tle. 4-proz. wäßrigen Ammoniak gefunden worden¹²⁾, und zweifellos ist diese Löslichkeit die Ursache zur schnellen Ausscheidung des Geles, es tritt in der Lösung eine Umkrystallisation des dispersten, löslicheren Aluminiumoxydes zu minder dispersem und deshalb weniger löslichem Aluminiumoxyd ein.

Endlich haben wir noch versucht, uns durch Viscositätsmessungen quantitativen Aufschluß darüber zu verschaffen, warum man die analytische Fällung des Aluminiumoxyds zwischen 60° und 70° und nicht bei höherer Temperatur vornehmen soll. Zu dem Zwecke wurde eine Aufschlammung unseren zarten Gels in ein Ostwaldsches Viscosimeter gefüllt und seine Viscosität bei 17° gemessen, nachdem jeweils eine neue Probe von 30 ccm auf eine bestimmte Temperatur gebracht worden war. Der Wasserwert (30 ccm) des Viscosimeters betrug bei 17° 24.4 Sek.

Gel I	5.7 g Al_2O_3 im Liter.	Gel II	2.4 g Al_2O_3 im Liter.
17°	29.7 Sek.	12°	30.0 Sek.
25°	29.9 »		
30°	30.0 »	30°	30.0 »
35°	30.5 »		
40°	31.0 »	40°	30.0 »
45°	32.1 »		
50°	32.5 »		
55°	33.2 »	55°	30.0 »
60°	33.5 »	60°	31.0 »
65°	33.0 »	65°	31.0 »
70°	35.0 »	70°	32.1 »
75°	35.0 »	75°	33.0 »
80°	35.5 »	80°	35.5 »
85°	35.9 »	85°	39.0 »
90°	37.0 »	90°	42.0 »
95°	41.0 »	95°	44.5 »
100°	51.0 »	100°	47.0 »

Es ist also auch ohne Kurve deutlich zu erkennen, daß der Hauptviscositätsanstieg erst nach ca. 80° einsetzt, die Fällungsregel also zu Recht besteht.

Merkwürdig war es, daß wir zu keinen Regelmäßigkeiten gelangten, als wir dieselbe Gelprobe auf systematisch steigende Temperaturen er-

¹²⁾ Lecoq de Boisbaudran, Bl. [2] 26, 436 [1876].

hitzten und zwecks Viscositätsmessung jeweils auf 17° abkühlten. Es trat dann oft unerwartet eine Viscositätsverminderung ein. Ich gedenke auf diesen Punkt später zurückzukommen.

Zusammenfassung.

Es wurde ein möglichst elektrolyt-armes und nicht alterndes Aluminiumoxyd-Gel dargestellt. Dasselbe elektrolyt-frei zu erhalten gelang nicht. Das Gel peptisiert nicht nur mit Aluminiumchlorid, sondern gibt auch mit Ammoniak ein bisher noch nicht dargestelltes, negativ geladenes, aber unbeständiges Sol. Endlich wurde durch Viscositätsmessungen die Strukturänderung des Gels durch Temperaturerhöhung quantitativ verfolgt.

Dresden, Labor. f. Kolloidchemie d. Techn. Hochschule.

160. Erich Krause: Eine Reihe auffallend beständiger Nebenvalenz-Verbindungen des Bortriphenyls, ein Beitrag zum Valenzproblem des Bors.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 2. April 1924.)

Von Nebenvalenz-Verbindungen der Boralkyle waren bisher, abgesehen von einigen nicht rein erhaltlichen Additionsprodukten an Alkali- und Erdalkalihydroxyde, nur bekannt: Trimethylbor-Ammoniak, $(\text{CH}_3)_3\text{B}, \text{NH}_3$, sowie die entsprechende Äthylverbindung¹⁾. Letztere ist flüssig; das Trimethyl-ammin-bor bildet sublimierbare, nicht selbstentzündliche Krystalle und zeigt nach A. Stock und F. Zeidler²⁾ in benzolischer Lösung, teilweise auch im Dampfzustande das dem unzersetzten Ammin entsprechende Molekulargewicht.

In Anbetracht des Interesses, das die Untersuchung der Nebenvalenz-Verbindungen der Boralkyle in Hinblick auf die merkwürdigen Valenzverhältnisse des Bors in seinen Hydriden³⁾ bietet, haben wir das vor einiger Zeit von uns isolierte Bortriphenyl⁴⁾ auf seine Fähigkeit zur Bildung von Anlagerungsverbindungen geprüft. Wie wir fanden, vereinigt sich das Bortriphenyl mit Ammoniak und organischen Stickstoffbasen zu gut krystallisierten, bisweilen schwerlöslichen Additionsverbindungen, die im Gegensatz zum Bortriphenyl vom Luft-Sauerstoff nicht angegriffen werden. Auch die Temperaturbeständigkeit der Körper ist auffällig groß, da sie meist noch oberhalb des Schmelzpunktes des Bortriphenyls existenzfähig sind und eigentliche Schmelzpunkte⁵⁾ besitzen, denen in geringem Abstände, aber in der Regel deutlich getrennt, der Zersetzungspunkt folgt. Ein Teil der Verbindungen erleidet auch in Lösung keinen Zerfall⁶⁾ und läßt sich umkrystallisieren. Sämtliche Anlagerungsprodukte enthalten ein Molekül Stickstoffbase, so daß das Bor durchweg die Koordinationszahl 4 zeigt, die auch sonst bei diesem Element beobachtet wurde⁷⁾.

¹⁾ Frankland, A. 124, 138, 150 [1862]. ²⁾ B. 54, 541 [1921].

³⁾ A. Stock, B. 57, 562 [1924]. ⁴⁾ E. Krause und R. Nitsche, B. 55, 1261 [1922].

⁵⁾ Die Nähe des Zersetzungspunktes veranlaßt allerdings häufig Unschärfe und Abhängigkeit von der Dauer des Erhitzens.

⁶⁾ Die Molekulargewichts-Bestimmungen sollen den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden.

⁷⁾ Zusammenstellung solcher Verbindungen vergl. Weinland, Komplexverbindungen, S. 183.