

Bei allen Versuchen, das Chlorid weiter umzusetzen, also z. B. bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Schwefelnatrium, trat nur Abspaltung von Chlor unter Rückbildung von Dibenzyldiselenid ein, ein Verhalten, das Strecker und Willing bereits in andern Fällen beobachtet hatten.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

215. Richard Willstätter und Heinrich Kraut: Über die Hydroxyde und ihre Hydrate in den verschiedenen Tonerde-Gelen. (V. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele)

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

(Eingegangen am 9. Mai 1924.)

In unseren ersten Arbeiten¹⁾ hatte die Untersuchung von Tonerdehydraten mehrerer Darstellungsweisen zu der Erkenntnis geführt, daß in diesen Gelen verschiedene chemische Verbindungen des Aluminiumoxyds mit Wasser vorliegen. Die Wasserbestimmungen im trocknen Luftstrom von konstanter Temperatur ergaben für das bei sehr geringer Hydroxyl-ionen-Konzentration gefällte Aluminiumhydroxyd bis zu 75° eine Dampfdruckkonstanz, die für die Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ beweisend war. In anderen Hydrogelen der Tonerde, die beim Fällen von Aluminiumsalz mit Ammoniak und Kochen entstehen, wurden wasserärmere, wahrscheinlich Aluminium-Sauerstoff-Ketten enthaltende Hydroxyde nachgewiesen. Es blieb ungewiß, ob die gefundenen Wassergehalte auch die Zusammensetzung der frischen, nicht nur der exsiccator-trocknen Gele offenbaren.

I. Bestimmung der Hydrogele durch Trocknen mit Aceton.

Die bekannten Methoden der Hydrat-Bestimmung sind bei den leicht veränderlichen Gelen der Metallhydroxyde und der Kieselsäure unzureichend. Werden die Gele, z. B. Aluminiumhydroxyd A und B²⁾, in feuchtem Zustand in einem Luftstrom von bestimmten Temperaturen getrocknet, so erfolgt schon während der Abgabe des adsorbierten Wassers Umwandlung des vorliegenden Hydroxyds. Und auch wenn definierte Anfangszustände durch rasches Trocknen im Exsiccator (Hochvakuum, P_2O_5) aufgesucht wurden, so unterlagen nicht alle, aber die empfindlichsten dieser Hydroxyde, z. B. gewisse Zinnsäuren, schon Anhydrierungsvorgängen, mit denen wesentliche Löslichkeitsänderungen verbunden sind. Auch die Tonerdegele erlitten schon im Exsiccator starke Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit und verloren die Eigenschaft, aus den Pulvern mit Wasser wieder in Gele überzugehen. Solche Dispersitätsänderungen könnten wohl mit chemischen Hand in Hand gehen. »Man kann aus dem Wassergehalt der exsiccator-trocknen oder im Vakuum getrockneten Substanzen gar keinen Schluß auf die Zusammensetzung der frischen Gele ziehen«³⁾.

1) frühere Mitteilungen: B. 56, 149, 1117 [1923], 57, 58 [1924].

2) Für die verschiedenen Sorten von kolloider Tonerde ist die in der 1. Mitteilung eingeführte Bezeichnung mit den Buchstaben A—C beibehalten worden. Aluminiumhydroxyd C ist also mit verd. Ammoniak gefällt, B mit konz. Ammoniak gefällt, ohne längeres Erhitzen, A mit konz. Ammoniak gefällt und lange erhitzt. D ist aus Aluminat mit CO_2 gefällt und nicht kolloidal.

3) R. Willstätter, H. Kraut und W. Fremery, Zur Kenntnis der Zinnsäuren, B. 57, 63 [1924].

Es sollte deshalb eine Methode gesucht werden, um ein Hydrogel von allem Wasser, das die Oberfläche des Gelgerüsts bedeckt und das die Hohlräume desselben ausfüllt, also von adsorbiertem und imbibiertem Wasser mit einem Schläge zu befreien unter Schonung des chemisch gebundenen Wassers, um dieses in den Hydrogelen quantitativ zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wird an Tonerdehydraten und in einer nächstens folgenden an Zinnsäuren die Methode der Wasserverdrängung durch Aceton geprüft. Durch mehrmaliges Dekantieren mit Aceton und schließlich Verdrängen desselben mit Äther, dessen letzte Anteile man rasch im Hochvakuum absaugt, isolieren wir die Hydrogele aufs schonendste, um in möglichst frischem Zustand (ohne Exsiccator- oder Lufttrocknung) ihre Wassergehalte durch Verglühen zu ermitteln. Alle Operationen vom Dekantieren bis zur vollständigen Entfernung des Äthers im Hochvakuum führen wir bei konstanten Temperaturen zwischen $+20^{\circ}$ und -35° aus. Auch bei höheren konstanten Temperaturen wurde die Behandlung mit Aceton vorgenommen; die Versuche brauchten dann aber nur bei Zimmertemperatur zu Ende geführt zu werden.

Das Trocknungs-Verfahren: Das wasserfreie Aceton (90–100 ccm) wird in einem sehr schlanken Meßzylinder nach Temperatúrausgleich im Thermostaten mit 10–15 ccm Tonerde-Suspension versetzt und durchgeschüttelt. Feindisperse Gele setzen sich erstmals in etwa 30 Min. auf 30–40 cm nieder. Man dekantiert und füllt mit Aceton von der Versuchstemperatur auf. Schon das zweite Absetzen erfolgt meist rascher. Das Dekantieren mit Aceton im Thermostaten wird 4-mal vorgenommen, darauf folgt 3-maliges Dekantieren mit Äther (über Natrium destilliert), wobei sich der Niederschlag viel rascher und in niedrigerer Schicht absetzt. Das Äther-Gel bringen wir auf eine Filtriervorrichtung, um es bei der konstanten Temperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Kohlensäure abzusaugen. Ein unten verjüngtes, 3 cm weites Glasrohr ist mit einem von der Thermostaten-Flüssigkeit durchströmten Mantel umgeben; ein mit Filtrierpapier umwickelter Lederstopfen ist bis zur Verjüngung hineingepreßt. Das Glasrohr mündet in eine Saugflasche und ist oben mit einem Gummistopfen verschlossen, der durch eine Bohrung mit einem Apparate zur Befreiung der zuströmenden Luft von Kohlensäure und Feuchtigkeit verbunden ist, während eine zweite Bohrung einen Glasstab bis zum Filter führt. Man saugt so schwach, daß das Abtropfen des Äthers einige Minuten dauert.

Das anfangs durchscheinende Gel zeigt dann plötzlich eine durch die ganze Masse fortschreitende, milchige Trübung, da sich die capillaren Hohlräume mit Luft füllen; dieses ist der »Umschlagspunkt« im Laufe der Trocknungen von van Bemmelen⁴⁾. Das Gelgerüst bricht bald darauf zusammen, unter Schrumpfen löst sich die weiße Masse, in der Sprünge auftreten, von der Glaswand ab. Das Absaugen wird nun unterbrochen, das Gefäß mit Luft gefüllt und nach Entfernung des abfiltrierten Äthers aus der Saugflasche mit einer kräftigen Hochvakuumpumpe $\frac{1}{2}$ Stde. evakuiert. Währenddessen verreiben wir mit dem Glasstab das trocknende Pulver so lange, bis keine Klümpchen mehr vorhanden sind, die im Innern den Äther hartnäckig festhalten. Der Apparat wird dann wieder mit trockner Luft gefüllt und das Präparat möglichst rasch in ein breites Wägeglas übergefüllt und im Exsiccator zur Entfernung der letzten Ätherspuren noch 2 Stdn. mit der Hochvakuumpumpe evakuiert. Anhaftenden Äther erkennt man am Geschmack der Pulver; die Probe zeigt, wie schwer die allerletzten Spuren zu entfernen sind.

Die Versuche bei tiefen Temperaturen führt man dagegen so zu Ende, daß die Substanz aus dem Filtrierrohre unmittelbar in den Platintiegel geschüttet wird, der sich im vorgekühlten Vakuumwägeglas befindet, und in diesem sogleich wieder

⁴⁾ Z. a. Ch. 13, 234 [1896]; vergl. auch H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. Leipzig 1922, S. 908.

in das kalte Bad zurückkommt. Er bleibt darin während des letzten Evakuierens mit der Hochvakuumpumpe.

Die Aceton-Behandlung bis zur vollständigen Entfernung des Äthers und bis zum Verbringen in das Wägezimmer erfordert 3—4 Stdn.

Die Ergebnisse (Tabelle 1). Die nach dem Aceton-Verfahren isolierten trocknen Hydrogele der Tonerde stimmen in den Wassergehalten überein mit den im Hochvakuum über P_2O_5 getrockneten Präparaten.

Aluminiumhydroxyd C (4. und 5. Präparat) enthielt aceton-getrocknet durchschnittlich 52,7% Wasser, übereinstimmend mit den früheren Bestimmungen und mit der Theorie für die Formel $Al(OH)_3$ (52,9%).

Aluminiumhydroxyd B (Darstellung der 1. Abh.) enthielt aceton-getrocknet 31,2% Wasser, übereinstimmend mit den früheren Bestimmungen in B. 56, 1118 [1923].

Aluminiumhydroxyd A (8. Präparat) ergab aceton-trocken 24,4% Wasser gegenüber 24,4% nach der alten Bestimmung (Tab. 1, Nr. 29).

Tabelle 1. Trocknung von Tonerde-Gelen mit Aceton.

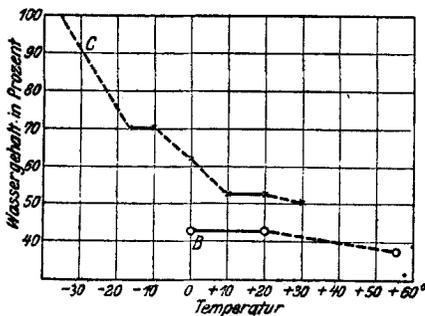
Nr.	Sorte	Temp. d. Aceton-Behandlung 0	Ergänzende Angaben	Wassergehalt		
				Sbst.	Al_2O_3 gef.	H_2O % ₀
1.	C, 4. Darst.	20		0.03834	0.02509	52.8
2.	»	20		0.07010	0.04560	52.8
3.	»	20		0.13982	0.09202	52.0
4.	»	20	bei 62° in tr. Luft weitergetr.	0.11801	0.08031	46.9
5.	C, 5. Darst.	20	» 34° » » » »	0.09180	0.06126	49.9
6.	»	30		0.18250	0.12117	50.6
7.	»	20		0.03375	0.02202	53.3
8.	»	10		0.19046	0.12486	52.5
9.	»	0		0.18810	0.11552	62.8
10.	»	-10		0.14990	0.08844 ^{*)}	69.5
11.	»	-10		0.19881	0.11647	70.7
12.	»	-17		0.02994	0.01759	70.2
13.	»	-35		0.28038	0.14056	99.5
14.	»	20	vor d. Isolierung 2 Stdn. mit NH_3 auf 60° erwärmt	0.09380	0.06225	50.7
15.	»	20	8 Stdn. erwärmt	0.19532	0.13042	49.8
16.	»	20	24 » »	0.29973	0.19612	52.8
17.	»	20	48 » »	0.52494	0.34148	53.7
18.	»	20	vor d. Isolierung 48 Stdn. mit NH_3 gekocht	0.35730	0.23679	50.9
19.	»	20	Nr. 17 bei 50° in tr. Luft	0.28112	0.18312	53.4
20.	»	20	Nr. 17 bei 100° in tr. Luft	0.15349	0.10027	53.1
21.	B, 4. Darst.	20		0.09824	0.06533	42.7
22.	»	20		0.09672	0.06789	42.5
23.	»	20		0.05249	0.03649	43.8
24.	»	0		0.35755	0.25066	42.6
25.	»	56	24 Stdn. mit Aceton gekocht	0.10283	0.07455	37.9
26.	»	20	2 1/2 Tage unter Aceton	0.11784	0.08350	41.1
27.	B, 6. Darst.	20		0.12251	0.08746	40.1
28.	»	20		0.26625	0.19003	40.1
29.	A, 8. Darst.	20		0.34069	0.27381	24.4
30.	»	20	Bei 100° in tr. Luft weiter getrocknet	0.19727	0.15981	23.5
31.	A, 9. Darst.	20		0.28449	0.22492	26.5
32.	A, 10. Darst.	20		0.34133	0.27177	25.6
33.	A, 9. Darst.	20	im Druckrohr auf 150° erwärmt	0.16369	0.13324	22.9
34.	A, 10. Darst.	20	» » » » »	0.30265	0.24499	23.4

*) noch nicht ganz gewichtskonstant.

Wenn in anderen Fällen (wie bei den Zinnsäuren) die aceton-trocknen Hydrogele einen größeren Wassergehalt aufweisen als die im Exsiccator getrockneten Präparate, so wird die Analyse nach der Aceton-Trocknung zum mindesten die der Zusammensetzung des ursprünglichen Hydrogels näherkommende sein.

Die Trocknung mit Aceton entfernt also nicht nur das die Hohlräume zwischen den Tonerde-Partikeln ausfüllende Wasser (das micellare im Sinne van Bemmels), sondern auch die an den Wänden der Micellen adsorbierte Wasserhaut. Die Methode liefert daher mit ziemlich gut reproduzierbaren Werten trotz einiger Schwierigkeiten⁵⁾ bei der Ausführung raschen Aufschluß über die Zusammensetzung der Gelgerüste, von der die chemischen Eigenschaften in erster Linie bedingt sind. Während aber aus den gefundenen Zahlen hervorgeht, daß kein adsorbiertes oder imbibiertes Wasser mehr vorhanden, alles vorhandene Wasser also chemisch gebunden ist, bleibt es von Fall zu Fall zu untersuchen, wie weit die gesuchten Hydrate selbst gegen Aceton beständig sind. Gegen Äthylalkohol war in einem geprüften Fall die Beständigkeit geringer (Tonerde C alkohol-getrocknet enthielt 50 % Wasser). Bei gewöhnlicher Temperatur bewirkte 14-tägige Behandlung des Aluminiumhydroxyds C mit Aceton keine Verminderung des Wassergehalts (angew. 0.07362 g Subst., gef. 0.04794 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 53.6\%$ H_2O), der auch bei darauffolgendem 3 Wochen langem Aufbewahren des Präparates im Hochvakuum über P_2O_5 konstant blieb (angew. 0.09522 g Subst., gef. 0.06234 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 52.8\%$ H_2O). Dagegen sank der Wassergehalt desselben Tonerdehydrats durch die Aceton-Behandlung schon bei 30° auf 50.6 % (Nr. 6 der Tabelle). Und beim Aluminiumhydroxyd B trat unter Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur in 60 Stdn. eine Verminderung um 1.5 % ein (Nr. 26). Die Beständigkeit der Zinnsäurepräparate gegen Aceton ist noch viel geringer.

Diese Beobachtungen deuten schon an, daß bei der Aceton-Trocknung die Temperatur von entscheidendem Einfluß auf den Wassergehalt eines



Aceton-Trocknung von Tonerde-Gelen bei verschiedenen Temperaturen.

Hydrogels sein kann. In der Tat ist die Kenntnis eines Hydrogels nur vollständig, wenn die Trocknung mit Aceton zur Wasserbestimmung in einem breiten Temperaturbereich durchgeführt wird. Das am genauesten untersuchte Hydrogel C der Tonerde ist durch die Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ nicht ausreichend gekennzeichnet. Es tritt in wäßrigem Medium als Hydrat auf, und zwar lassen sich mehrere Hydratstufen isolieren, die — analog den Krystallen mit verschiedenem Wassergehalt — bei verschiedenen Temperaturen in Be-

⁵⁾ Zu den Schwierigkeiten und Fehlern der Methode gehört vor allem das Umfüllen der Präparate aus dem Filtrierrohre in die Wäggläschen in den Versuchen bei tiefen Temperaturen.

—10° 70% (Nr. 10—12), was der Formel $2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ber. 70.5%) entspricht. Bei +10° und +20° ist dann das normale Hydrat beständig (siehe die Figur). Hingegen ergab ein Tonerde-Gel B bei 0° und bei 20° (Nr. 21—24) übereinstimmend einen Wassergehalt von 43%.

Auch das bei den tiefen Temperaturen den Hydrogelen angehörende Wasser ist nicht an der Oberfläche adsorbiert, sondern es ist gebundenes, aber lockerer gebundenes Wasser. Die Aluminiumhydroxyd-Hydrate verlieren zuerst das Hydratwasser und dann, bei höherer Temperatur, beginnt der Zerfall der Aluminiumhydroxyde. Die Trocknung nach dem Aceton-Verfahren enthüllt also weitergehend als die früheren Hydrat-Bestimmungen das Verhalten und die Zusammensetzung eines Hydrogels.

Das mit Aceton isolierte Aluminiumhydroxyd C besitzt größeren Dampfdruck als ein im Exsiccator getrocknetes Präparat vom gleichen Wassergehalt. In der zweiten Abhandlung war die Existenz eines chemischen Hydrats durch die Beständigkeit der exsiccator-trocknen Substanz C bis 75° nachgewiesen worden. Das aceton-getrocknete Hydrogel verliert hingegen schon bei 34° Wasser in trockenem Luftstrom (Nr. 5). Dieses Verhalten steht aber nicht im Widerspruch mit der Annahme einer chemischen Verbindung $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die nämliche Verbindung in mikrokristalliner Form, gefällt aus Aluminat mit Luft-Kohlensäure, ist nach van Bemmelen⁶⁾ beständig bis über 160°, unser rasch mit Kohlensäure gefälltes Präparat D (Abh. 1) nur bis 80°; dasselbe aus Aluminiumsulfat mit Ammoniak gefällte Hydroxyd ist als exsiccator-trocknes Hydrogel bis 75°, als aceton-getrocknetes bis 20° beständig; Hydrargillit verliert nach A. Mitscherlich⁷⁾ bei 230° Spuren von Wasser. Bei der Trocknung im evakuierten Exsiccator verändern eben die Gele mit fortschreitender Entwässerung ihre Oberfläche, die Teilchen werden so sehr vergrößert, daß es nicht mehr gelingt, sie wieder mit Wasser zu einem Gel zu vermischen. Auch die Löslichkeitsverhältnisse bleiben nicht unverändert. Die Aceton-Trocknung bewirkt dagegen keine merkliche Verminderung der Dispersität. Beim Anschüttein der so getrockneten Pulver entstehen wieder dieselben plastischen Gele wie vor der Entwässerung. Eine solche Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Oberflächenentwicklung entspricht den Beobachtungen, die T. Hagiwara⁸⁾, auf Anschauungen und Angaben von P. P. von Weimarn fußend, über Entwässerung von Tonerdehydraten nach mechanischer Zerkleinerung vor kurzem veröffentlicht hat. Indessen glaubt Hagiwara die mit abnehmender Korngröße wachsenden Dampfdrucke als »Übergang von Hydratwasser in Adsorptionswasser« deuten zu dürfen.

II. Verhalten gegen Ammoniak und Bildungsbedingungen der Aluminiumhydroxyde.

Bei der Bildung der Tonerdehydrogele C, B und A aus Aluminiumsulfat mit Ammoniak entstehen Niederschläge mit den größten Unterschieden in der Zusammensetzung und in der Dispersität. Um die Bildung typischer Aluminiumhydroxyde reproduzierbar zu machen, prüften wir die Einwirkung von Ammoniak in der Wärme auf das unter den gelindesten Bedingungen leicht reproduzierbar entstehende Hydrogel C. Läßt sich aus diesem ersten Hydroxyd von der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$, der Base der Aluminiumsalze, durch

⁶⁾ R. 7, 75 [1888] und Z. a. Ch. 18, 98 [1898].

⁷⁾ J. pr. [1] 83, 455 [1861]. ⁸⁾ Koll.-Ztschr. 32, 154 [1923].

Anhydrierung eine Reihe von Poly-Aluminiumhydroxyden darstellen? Dies ist nicht der Fall. Es zeigt sich, daß einmal gebildetes Tonerdehydrat C von sehr beständiger chemischer Konstitution ist. Es läßt sich beim Erwärmen mit Ammoniak nicht zu wasserärmeren Produkten kondensieren, sondern nur in weniger feindisperse Aggregate umwandeln, mineralisieren. Die Bildung der Poly-Aluminiumhydroxyde B und A tritt nur dann ein, wenn das Medium schon bei der Ausfällung der Tonerde stärker ammoniakalisch ist. Die Kondensation einer Anzahl von Molekülen erfolgt nur, bevor es zur Abscheidung des Aluminiumhydroxyds kommt, also aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ im Entstehungszustand. Die Bildung der Aluminium-Sauerstoff-Ketten scheint nämlich bedingt zu sein durch eine größere Konzentration des in übersättigter Lösung kürzeste Zeit als Säure und Base vorhandenen Hydroxyds. Ist die Konzentration der Tonerde in Lösung gering, so entsteht $\text{Al}(\text{OH})_3$; befindet sich gelöste Tonerde und zwar wahrscheinlich sowohl als Säure wie als Base in großer Konzentration, so erfolgt ihre Kondensation zu den wasserärmeren hochmolekularen Verbindungen, zu große Konzentration von OH-Ionen bedingt das Überwiegen der Säure $\text{Al}(\text{OH})_3$, zu kleine Konzentration das Überwiegen der Base $\text{Al}(\text{OH})_3$. Beides ist ungünstig für die Bildung der Poly-Aluminiumhydroxyde. So erklärt es sich, daß eine mittlere Konzentration des Ammoniaks (15 %) am günstigsten ist für die Bildung der wasserärmeren Tonerdehydrate, und daß aus Alkalialuminat immer $\text{Al}(\text{OH})_3$ erhalten worden ist.

Für die Abscheidung C-freier Poly-Aluminiumhydroxyde ist es auch notwendig, die Fällungstemperatur möglichst hoch zu halten (d. i. so hoch, daß das Ammoniak eben noch nicht zum Sieden kommt). Offenbar ist nur bei höherer Temperatur die Geschwindigkeit der Kondensation derjenigen der Abscheidung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ so sehr überlegen, daß es nicht zur Bildung eines Gemisches von C und B kommt.

Eine größere Menge der Suspension des gelblich-weißen plastischen Aluminiumhydroxyds C wurde mit so viel Ammoniak, daß die Mischung 10-proz. wurde, in einem Rundkolben mit Rückflußkühler dauernd auf 60° erwärmt, wobei die Konzentration des Ammoniaks fast unverändert blieb. In Abständen von einigen Stunden entnahmen wir Proben, um sie durch Dekantieren von Ammoniak zu befreien und nach dem Acetonverfahren zu analysieren: Die erste Probe war 2, die letzte 48 Stdn. erwärmt. Alle stimmten aceton-trocken in der unveränderten Zusammensetzung gemäß der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ überein (Tab. 1, Nr. 14—18). Gänzlich verändert wurde das Aussehen, die Teilchengröße. Schon nach 8 Stdn. besaß der Niederschlag nicht mehr die Eigenschaften eines plastischen Gels, und nach 2 Tagen war er in ein ziemlich grobes kreideweißes Pulver verwandelt. Statt einer Kondensation war also Krystallisation, Teilchenwachstum eingetreten. Damit mußte Zunahme der Temperaturbeständigkeit Hand in Hand gehen. In der Tat erwies sich das pulvrige Endprodukt zum Beispiel bei 100° in trockenem Luftstrom als gewichtskonstant, während das ursprüngliche Gel schon bei 34° Gewichtsverlust erlitt (Tab. 1, Nr. 19 und 20 gegenüber Nr. 5).

Das hier beschriebene Verhalten gegen Ammoniak erklärt die in der dritten Abhandlung erwähnten Schwierigkeiten bei der Darstellung wasserärmerer Hydroxyde von konstanten Eigenschaften: die beiden Tonerdehydrate C und B sind chemisch verschiedene Stoffe, die nicht ineinander übergehen. Bei der Darstellung der Sorte B geschieht es im allgemeinen, und es ist bei allen in der Literatur beschriebenen Bildungen von Aluminiumhydroxyd durch Ammoniak der Fall, daß neben dem Poly-Aluminiumhydroxyd auch die einfache Verbindung $\text{Al}(\text{OH})_3$ entsteht. Die letztere nimmt aber beim weiteren Erhitzen mit Ammoniak, wodurch das Alu-

miniumhydroxyd B in A verwandelt wird, nicht teil an dieser Reaktion der Anhydrierung. Indem sie mehr und mehr pulvrig wird, stört sie außerdem die kolloide Beschaffenheit der Präparate, in denen sie enthalten ist.

Den Aluminium-Sauerstoff-Ketten ist infolge ihrer »Sperrigkeit« eine sehr geringe Ordnungsgeschwindigkeit eigen im Sinne der Anschauungen von F. Haber⁹⁾. Daher behalten die Poly-Aluminiumhydroxyde beim Erhitzen mit Ammoniak ihre kolloide Beschaffenheit in ausgezeichneter Weise bei, während sie an konstitutionellem Wasser ärmer werden. Die Anfangsglieder B dieser Reihe von Präparaten enthalten aceton-trocken viel mehr Wasser als die einfachste Kettenformel $(\text{OH})_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{Al}(\text{OH})_2$ erlaubt (ber. auf Al_2O_3 , 35.2%, gef. zumeist 39—43%). Beim Erhitzen mit Ammoniak dürfte es im wesentlichen das an Hydroxylgruppen unbeteiligte Wasser, das Hydratwasser des Hydroxyds sein, das abgegeben wird, so daß die Endprodukte A aceton-trocken zwischen 27% und 22% Wasser aufweisen. Die Zusammensetzung von $\text{AlO}(\text{OH})$ mit 17.6% Wasser wurde nicht erreicht; zwei Versuche stärkerer Einwirkung auf Tonerde B, nämlich 2-tägigen Erhitzens mit 10-proz. Ammoniak auf 150°, führten auch nur zu schön plastischem Hydrogel A von 22.9% und 23.4% Wassergehalt (Tabelle 1, Nr. 33 und 34). Man muß daher die Zusammensetzung dieser Tonerdehydrate mit Formeln erklären, wie $4\text{Al}(\text{OH})_{\frac{8}{3}}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechend einem Wassergehalt von 26.5% und $8\text{Al}(\text{OH})_{\frac{8}{3}}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit 22.0% Wasser (bezogen auf Al_2O_3).

Es werden nicht einheitliche Poly-Aluminiumhydroxyde sein, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen und sogar bei einer einzigen Darstellung entstehen, sondern wie die wechselnde Zusammensetzung der B- und A-Präparate zeigt, Gemische verschiedener Stufen der Kettenbildung.

III. Die Tonerde-Gele C, B und A.

Aus der vorangehenden Untersuchung ergeben sich verbesserte Verfahren für die Darstellung der drei typischen Hydrogele. Für die Anwendung zu Adsorptionen, z. B. von Enzymen, wird angestrebt, die Hydrogele von SO_4 -Spuren, soweit sie mit üblichen Mitteln nachweisbar sind, zu befreien. Das Adsorptionsvermögen kann zwar bei Gegenwart von SO_4 -Ionen höher sein, aber da die Versuche bei wechselndem SO_4 -Gehalt schlecht reproduzierbar sind, ist es richtiger, die Adsorption mit reinen Hydrogelen und gegebenenfalls unter Zusatz genau dosierter Mengen von Säure auszuführen.

Aluminiumhydroxyd C.

Die Darstellung geschieht, wie B. 56, 1118 [1923] angegeben, aus Aluminiumsulfat mit 1-proz. Ammoniak in kleinem Überschuß und unter Zusatz von viel Ammoniumsalz. Es schadet nicht und ist besser, das Ammoniak nicht ganz knapp zu bemessen; auf 500 g wasserhaltiges Aluminiumsulfat wendet man 78.4 g statt ber. 76.6 g an, d. i. 430 ccm Ammoniak von 20 Gew.-Proz. zusammen mit 300 g Ammoniumsulfat. Beim Dekantieren muß man jedesmal kräftig und anhaltend rühren.

Aluminiumhydroxyd B¹⁰⁾.

Die Betrachtungen über das Verhalten gegen Ammoniak zeigen, daß es günstiger ist, die Fällung nicht mit 20-proz. Ammoniak, das leicht eine

⁹⁾ B. 55, 1717, u. zw. S. 1724 [1922]

¹⁰⁾ vergl. B. 56, 150 [1923].

Beimischung von C entstehen läßt, sondern mit 15-proz. zu erzeugen, genau wie in der ersten Vorschrift für die Darstellung unseres Hydrogels¹¹⁾. Anstatt nach kurzem Erwärmen die ammoniumsulfat-haltige Mutterlauge zu dekantieren und den Niederschlag von neuem mit starkem Ammoniak zu erhitzen, kürzen wir nun die Einwirkung des Ammoniaks in der Wärme ab; das Hydrogel B ist nämlich unter den günstigsten Bedingungen der Fällung sofort fertig gebildet, und man muß nur vermeiden, daß es z. T. in A übergeht.

250 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$ in 750 ccm Wasser erwärmt man auf 55° und trägt die Lösung auf einmal unter stärkstem mechanischem Rühren in 2.5 l auf 55° erwärmtes Ammoniak von 15 Gew.-Proz. ein. Die Temperatur steigt auf 58° und wird unter fortgesetztem Rühren kurze Zeit (höchstens $\frac{1}{2}$ Stde.) zwischen 55° und 60° gehalten. Die sehr voluminöse Fällung wird während des Digerierens etwas dünner, aber nicht eben flockig. Man verdünnt die Suspension im Filtrierstutzen auf 12 l und wäscht unter möglichst vollständigem Dekantieren häufig mit Wasser. Am besten vor dem vierten Male wird der Niederschlag zur Zerlegung noch vorhandener Spuren basischen Sulfats mit $1\frac{1}{2}$ l 15-proz. Ammoniak verrührt. Dann wäscht man solange aus, bis das Wasser drei aufeinanderfolgende Male nicht mehr klar geworden ist. Während der letzten Waschungen wird der Niederschlag immer kompakter, so daß am Ende die Waschflüssigkeit von dem am Boden klebenden plastischen Gele vollständig abgossen werden kann. An diesem Zeichen erkennt man, daß das Auswaschen genügt.

Aluminiumhydroxyd A¹²⁾.

Die Schwierigkeit, das Hydrogel A mit konstanten Eigenschaften zu bereiten, ist dadurch behoben, daß das Hervorgehen von A aus B und namentlich die Bildungsbedingungen von B genauer erkannt sind. Daher lehnt sich nun das Verfahren für A genau an das obenstehende für B an. Dieses, das erste Poly-Hydroxyd, wird durch Erhitzen mit Ammoniak anhydriert unter voller Schonung seiner plastischen Form.

Man hat die Fällung des Tonerdehydrates bei $55-60^\circ$ $\frac{1}{2}$ Stde. kräftig gerührt. Dann wird die Mischung, die man nicht von der Mutterlauge zu trennen braucht, in einen 5-l-Kolben mit eingeschlifffenem Kühler umgefüllt und darin 48 Stdn. in gelindem Sieden erhalten; die Flüssigkeit bleibt dabei genügend ammoniakalisch, etwa 10-proz. Danach wird die Suspension im Dekantiertopf auf 12 l verdünnt und beim Auswaschen vor dem 4. Dekantieren mit Ammoniak verrührt. Auch hier ist das Auswaschen beendet, wenn die Waschflüssigkeit 3-mal nacheinander trüb geblieben und vom plastischen Niederschlag restlos abzugießen ist.

Während unsere frühere Beschreibung¹³⁾ der Tonerdehydrate sich auf einzelne Präparate bezog, faßt die nachfolgende Tabelle die Eigenschaften einer größeren Reihe von Präparaten der typischen Hydrogele zusammen. Zur Kennzeichnung finden wir ausreichend das Verhalten gegen sehr verd. Salzsäure, die C klar löst und B peptisiert, gegen starke Salzsäure, die C und B rasch, A sehr langsam löst, ferner gegen verd. Essigsäure, welche die beiden Poly-Hydroxyde peptisiert und das normale Hydrat löst, endlich gegen verdünnteste Natronlauge, die C und B molekular löst und A nicht merklich verändert.

Aus dieser Beschreibung der verschiedenen Hydrogele, die ihrer Dispersität nach etwa in der Größenordnung übereinstimmen, erkennt man, wie die chemische Konstitution in erster Linie und nur in zweiter

¹¹⁾ R. Willstätter, A. 422, 47, u. zw. S. 72 [1920/21]; R. Willstätter und F. Racke, A. 425, 1, u. zw. S. 69 [1920/21].

¹²⁾ vergl. B. 56, 150 [1923]. 57, 60 [1924]. ¹³⁾ B. 56, 153 und 1119 [1923].

die Dispersität maßgebend ist für das Löslichkeitsverhalten, die basischen und sauren Eigenschaften. Trotz größter Oberflächenentwicklung sind die Hydrogele B und A in den verd. Säuren unlöslich, sie beladen sich zunächst mit Säure und bilden damit unlösliche Salze, ohne zu Verbindungen der einfachen Aluminiumbase abgebaut zu werden; nur konz. Säuren bewirken in der Wärme, äußerst langsam bei A, diese hydrolytische Spaltung und daher die Bildung löslicher Verbindungen. Wie die chemische Zusammensetzung erwarten läßt, ist das hydratisierte Gel B in konzentrierteren Säuren beträchtlich leichter und rascher löslich als die anhydrierten A-Präparate und wird von verdünnten doch schon peptisiert. Die Gele B und A werden auch von 12-proz. Essigsäure nicht gelöst, sondern peptisiert, während die einfache Aluminiumbase C als Hydrogel sich schon in 4-proz. Essigsäure klar löst.

Tabelle 2. Beschreibung der Tonerde-Hydrogele.

	C	B	A
Aussehen	schwach gelbstichiges, ziemlich plastisches Gel	gelblich weißes, ungem. plastisches Gel	Gel, noch kompakter u. zäher als B, gelblich mit Stich in Grau-rot
1-proz. Salzsäure	kalt in einigen Stunden, warm rasch und klar löslich; ebenso in einigen Tagen in 0.1-proz. Säure	schon in der Kälte peptisiert	nicht merklich verändert, auch in der Wärme
35-proz. Salzsäure	kalt in etwa 30 Min., warm sofort löslich	in der Wärme in 2-10 Min. gelöst	in der Wärme erst in 1-4 Stdn. gelöst
12-proz. Essigsäure	in der Wärme in 10 Min. gelöst	in der Wärme sofort peptisiert	in der Wärme sofort peptisiert
0.1-proz. Natronlauge	beim Kochen klar löslich	beim Kochen vollst. oder fast ganz löslich	nicht merklich löslich
Kohlendioxyd	zieht CO ₂ stark an, z. B. 4% fest bindend	zieht schon an der Luft beträchtlich CO ₂ an	zieht ebenfalls CO ₂ an

Der Einfluß der chemischen Konstitution ist demnach überwiegend. Man kann davon wohl die Wirkung der Oberflächenentwicklung unterscheiden, die hier wie in vielen bekannten Fällen schön zu Tage tritt. Zwar lagen die Tonerdehydrate B und A, wenn man sie rein erhielt, nur als vollkommene Kolloide vor, aber die Verbindung Al(OH)₃ ist in den verschiedensten Dispersitätszuständen untersucht, als plastisches Gel C, und in geringer Dispersität als pulvrige Fällung D. Die für Aluminiumhydroxyd C charakteristische Leichtlöslichkeit in 1-proz. Salzsäure, in Essigsäure und in verd. Natronlauge fehlt den pulvrigen Präparaten derselben Zusammensetzung¹⁴⁾.

Auf dem Reaktionsverhalten gegen Säuren und Alkalien zusammen mit den Beobachtungen über das Verhalten gegen Ammoniak in der Wärme und den Bestimmungen des Wassergehalts beruht unsere Schlußfolgerung: Ihrer chemischen Konstitution nach sind diese Hydrogele von zweierlei Art, einfaches Aluminiumhydroxyd und Poly-Aluminiumhydroxyde.

¹⁴⁾ B. 56, 149 [1922], u. zw. S. 152 ff.

1. Das normale Hydroxyd, das als Mineral Hydrargillit heißt, wird in pulvriger oder mikrokristalliner Form (D) bekanntlich dargestellt aus Aluminaten durch Impfkristallisation oder durch Kohlensäure-Fällung, in kolloider Form aus Aluminiumsulfat bei geringster Hydroxyl-ionen-Konzentration, durch Ammoniak + Ammoniumsulfat. Die pulvrige Modifikation behält bis über 100° im Luftstrom die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$, das feinste Kolloid ist bei 10—20° beständig. In wäßrigem Medium existiert dieses Hydroxyd in Form von Hydraten mit unbekanntem Wassergehalt. Durch Aceton-Trocknung lassen sich daraus in der Kälte höhere Hydrate isolieren als bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. $2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Die Poly-Aluminiumhydroxyde sind bisher rein nur in hochdisperssem Zustand erhalten worden, offenbar weil ihr komplizierter molekularer Bau der Ordnung zu größeren Aggregaten Hindernisse in den Weg legt. Hier ist der kolloide Zustand geradezu bedingt durch die chemische Struktur. Unter den besten Bedingungen des Entstehens, bei der Fällung von Aluminiumsulfat mit starkem Ammoniak in der Wärme, erfolgt die Verknüpfung der Moleküle durch Wasseraustritt. Der Wassergehalt ist stets niedriger als beim normalen Hydrat. Während das letztere beim Kochen mit Ammoniak seine hohe Dispersität einbüßt ohne Änderung des Wassergehalts, bewahrt das Poly-Aluminiumhydroxyd seinen Verteilungsgrad vollkommen, wird aber wasserärmer; es erleidet irreversible Entfernung des in das Molekülgitter eingelagerten Hydratwassers. Der Wassergehalt geht von 43—38% der B-Hydrogele zurück auf 27—22% bei A. Gemische verschiedener Ketten mit 4—8 Al-Atomen sind nach der Analyse zahlreicher Präparate, die kein ganzzahliges Verhältnis ergeben, wahrscheinlich. Die Distanz zwischen A und B beträgt $2\text{H}_2\text{O}$ auf 4 Al. Die komplexen Produkte werden durch Ammoniak bei 150° nicht zum einfachen Hydroxyd $\text{AlO}(\text{OH})$ abgebaut, erst kochende Natronlauge bewirkt wie starke Salzsäure die hydrolytische Spaltung der Kette. Die Beobachtungen wären mit der Annahme von Gemischen aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{AlO}(\text{OH})$ nicht zu erklären. Wenn die Präparate die Verbindung $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthalten, was bei mißlungenen Darstellungen von B und A oft vorkam, so werden die Gele beim Kochen mit Ammoniak mehr oder weniger pulvrig. Der Wassergehalt wird bei den guten Präparaten zwar leicht von 42% bis auf 22% herabgesetzt, aber man erreicht nie die Stufe $\text{AlO}(\text{OH})$ mit 17.6% Wasser. Den Aluminium-Sauerstoff-Ketten liegen wahrscheinlich Moleküle mit der Gruppierung $(\text{HO})_3\text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{Al}(\text{OH}) \cdot \text{O} \dots$ in Form von Hydraten, später anhydrisch zugrunde.

Frühere kolloidchemische Untersuchungen haben sorgfältig die Rolle des Wasseranteils behandelt, welcher den Gelen in lockerer Beziehung zum Molekülskelett angehört, nämlich des adsorbierten Wassers, das die Oberfläche des Molekülverbandes bedeckt, und des micellaren, das die Hohlräume zwischen den Molekülverbänden ausfüllt. Da es nicht gelang, die Grenze zwischen diesem Anteil des Wassers und dem Konstitutionswasser zu finden, galt die gesamte Menge als Adsorptionswasser und die den Hydrogelen zugehörige liegende chemische Verbindung als Aluminiumoxyd. Es ist nun in vielen Fällen auch bei leichtveränderlichen Hydroxyden und Hydraten ermöglicht, das adsorbierte und imbibierte Wasser abzutrennen und die in solchen Kolloiden enthaltenen chemischen Verbindungen zu bestimmen.