

unter 3 auseinandergesetzt haben. (Auch zu der Schmelzpunkts-Bestimmung des Xenons haben wir auf Grund unserer Kurven ein Fragezeichen gemacht, s. S. 1154.) Sogar nach ihrer eigenen Darstellungsweise können also die Hrn Hantzsch und Carlsohn die Schmelzpunkte der Halogenwasserstoffe nur dann als „vollständig normal“ bezeichnen, wenn sie die verschiedene Neigung der Geraden in ihren Tafeln nicht berücksichtigen.

Als Ergänzung zu dem Inhalt unserer Publikation⁸⁾ möchten wir noch auf eine Merkwürdigkeit in den Siedepunkten der Tetrahalogenide hinweisen, die sich unmittelbar aus den Figuren 3 und 8 unserer Arbeit entnehmen läßt. Der Abstand der Kurve der Tetrachloride von der der Edelgase (Fig. 3) beträgt etwa 240° , also soviel wie der Siedepunkt des Chlors. Analoges gilt, wie aus der Regelmäßigkeit der Fig. 8 folgt, auch für die Siedepunkte der Tetrabromide und Tetrajode. Wir erhalten demnach die unerwartet einfache additive Beziehung: Der Siedepunkt eines Halogenids der Silicium-Gruppe ist in erster Annäherung gleich dem Siedepunkt des die Periode abschließenden Edelgases, vermehrt um den Siedepunkt des betreffenden freien Halogens. Die stärkste Abweichung von dieser Regel übertrifft nicht 5%.

444. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Otto Erbacher: Über isomere Hydrogele der Tonerde. (VII. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele¹⁾.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1925.)

Für die Analyse der Hydroxyde von Aluminium, Zinn, Silicium und anderen Elementen sind kolloidchemische Methoden unzulänglich, weil diese Stoffe sehr leicht chemischen Veränderungen unterliegen. Je nach den Bildungsweisen entstehen zahlreiche Hydroxyde von verschiedener Zusammensetzung, und die unter den gelindesten Bedingungen entstehenden sind am wenigsten beständig. Ihre Unbeständigkeit und die Schwierigkeit, einheitliche Stoffe zu isolieren, konnten zu der Anschauung führen, daß die Hydrogele der Tonerde und andere keine bestimmten Hydroxylverbindungen seien.

Wenn Aluminiumhydroxyd nach dem Vorbild (Mitt. VI.) der einfachsten Zinnsäure dargestellt und sehr rasch isoliert wird, so daß die Fällung und das häufige Auswaschen zur Entfernung von Sulfat-Ion in $2-2\frac{1}{2}$ Stdn. beendet ist, so ergibt die Analyse des aceton-getrockneten Präparates die Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dieses Hydrogel (α) zeichnet sich durch Leichtveränderlichkeit aus. In einigen Stunden oder in einem Tag verwandelt es sich in eine

⁸⁾ Wir benützen die Gelegenheit, um zwei Druckfehler, die wir nachträglich in unserer Arbeit bemerkt haben, zu korrigieren. S. 1150, Zeile 5 v. o. muß es heißen: BiH_3 , statt: BiH_5 . In Fig. 6 auf S. 1153 gehört der Punkt für NH_3 auf 5.6 statt auf 6.1 (der Wert in der Tabelle S. 1152 ist richtig). Schließlich möchten wir als Ergänzung zu unseren Literaturangaben noch erwähnen, daß ähnliche Gedanken, wie sie der auf S. 1161 erwähnte Verschiebungssatz von Grimm bringt, schon im Jahre 1921 von W. Hüchel in einer Arbeit, Z. El. Ch. 27, 305 [1921], ausgesprochen worden sind.

¹⁾ Frühere Mitteilungen I.: B. 56, 149 [1923]; II.: R. 56, 1117 [1923]; III.: B. 57, 58 [1924]; IV.: B. 57, 63 [1924]; V.: B. 57, 1082 [1924]; VI.: B. 57, 1491 [1924].

zweite Verbindung (β), die beim Erwärmen mit Ammoniak ein ganz anderes Verhalten zeigt: α wird in grobdispersen Zustand übergeführt, β liefert ein wasserarmes Gel. Auch die zweite Modifikation ist unbeständig, aber ihre Umwandlung in ein drittes Hydrogel (γ) dauert monatelang. Die Zusammensetzung der γ -Modifikation, die sich gegen Ammoniak ähnlich wie α verhält, entspricht mitunter scharf, in anderen Fällen annähernd derselben Formel des Ortho-hydroxyds. Mit dieser Umwandlung ist eine Abnahme der basischen und sauren Eigenschaften verbunden. Während das erste Ortho-hydroxyd schon in der Kälte in 0.1-proz. Salzsäure und in 0.4-proz. Natronlauge löslich ist, wird das γ -Hydrogel selbst von 20-proz. Salzsäure und von 4-proz. Natronlauge in der Kälte nicht gelöst. Dieser große Unterschied läßt sich kolloidchemisch nicht erklären. Dispersitätsverminderung ist dafür nicht verantwortlich; denn es geht aus quantitativem Vergleich des Adsorptionsvermögens hervor, daß die β - und γ -Hydrogele in ihrer Adsorptionswirkung auf Invertin die α -Verbindungen erreichen oder übertreffen.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß das β -Hydroxyd zu den einfachen Ortho-Verbindungen zählt. Im experimentellen Teil werden die Umstände erörtert, auf Grund deren es wohl besser als ein Hydrat von Poly-aluminiumhydroxyd zu verstehen ist. Aber wenigstens α - und γ -Hydrogel sind als Verbindungen von gleicher Zusammensetzung und verschiedenen chemischen Eigenschaften zu erklären. Ihre Unterschiede sind entweder auf Isomerie zurückzuführen, bedingt durch verschiedenen Bau des Moleküls $\text{Al}(\text{OH})_3$, oder auf Polymorphie, verschiedene Lagerung der Moleküle $\text{Al}(\text{OH})_3$ gegeneinander. Für Polymorphie amorpher Stoffe gibt es ungenügende Anhaltspunkte. Erst eine gewisse Größe der regelmäßig angeordneten Teilchen erlaubt die Benützung der Röntgen-Strahlen zur Aufnahme von Interferenzdiagrammen, vorzugsweise nach der Methode von P. Debye und P. Scherrer. Diese Methode führt in den Untersuchungen von F. Haber und von J. Boehm²⁾ zu wichtigen neuen Aufschlüssen über die Hydroxyde des Eisens und Aluminiums.

Die Isomerie der Tonerde-Hydrogele scheint uns einen Ausblick auf ein weites Gebiet anorganischer Konstitutionsbestimmung zu eröffnen. Die Alterungserscheinungen von Gelen wie denen der Aluminium- und Zinnhydroxyde sind in erster Linie durch chemische Umwandlung, nicht durch kolloidale Veränderungen zu erklären.

Aluminium-ortho-hydroxyde.

Es war noch nicht versucht, die Base Mono-aluminium-ortho-hydroxyd, die den Aluminiumsalzen zugrunde liegt, rasch freizulegen, und vorsichtig zu isolieren. Das Vorbild dafür ist die in der VI. Mitteilung dieser Reihe beschriebene Darstellung der Monozinnsäure; bei der raschesten Gewinnung, die mitsamt dem Auswaschen $1\frac{3}{4}$ Std. dauerte, erhielt man sie vollkommen klar und sogar rasch löslich in 0.5-proz. Salzsäure, aber schon einige Stunden beim Auswaschen oder Stehen mit Wasser genügten, um die Mono-orthozinnsäure nicht durch Dispersitäts-, sondern durch Konstitutionsänderung unlöslich in 1-proz. Salzsäure zu machen.

²⁾ Die Untersuchung von J. Boehm wird nach freundlicher Mitteilung des Hrn. Prof. Fritz Haber gleichzeitig mit der unsrigen erscheinen.

Bei der vorsichtigen Fällung von Aluminiumsulfat mit sehr geringem Ammoniak-Überschuß bleibt $\text{Al}(\text{OH})_3$ immer mit viel Hydratwasser verbunden (z. B. 75% H_2O , auf Al_2O_3 berechnet, anstatt 52,9%), das durch Aceton nicht entfernt wird. Es bedarf größeren Ammoniak-Überschusses, damit das Hydrat schon bei der Fällung wasserärmer wird. Darauf ist noch Nachbehandlung mit verdünntem Ammoniak erforderlich, um die Anhydrierung bis zur Stufe $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu vervollständigen, und zugleich um den sonst unvermeidlichen und beträchtlichen Gehalt an Sulfat-Ion bis unter die Grenze der Bestimmbarkeit herabzudrücken. Gewiß existiert $\text{Al}(\text{OH})_3$ in wäßriger Suspension auch dann noch mit Wasser verbunden, mit Einlagerungswasser, wie es vom Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur beseitigt wird, wenn auch nicht bei tiefer Temperatur.

Das wie Monozinnsäure sehr rasch unter Pufferzusatz, indessen mit erheblichem Überschuß von Ammoniak (11%) gewonnene Hydrogel ist von allen untersuchten Präparaten der Tonerde durch die größte Unbeständigkeit und die größte chemische Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Es hat von allen die stärksten basischen und die stärksten sauren Eigenschaften.

Die Darstellung dieser leicht umwandelbaren Verbindung und der anderen aus ihr entstehenden Aluminiumhydroxyde, die auch schwer einheitlich zu erhalten sind, erfordert die Beobachtung speziellerer Bedingungen und genauerer Vorschriften, als die bisher gegebenen waren. Die veröffentlichten Angaben liefern die beiden ersten Modifikationen nicht im einheitlichen Zustand. Schon bei etwas langsamerem Arbeiten kommt es vor, daß die erste Verbindung nicht mehr homogen, sondern mit β gemischt ist. Bei abgeschwächter Einwirkung von Ammoniak, sogar schon bei zu niedriger Temperatur während der Nachbehandlung des Niederschlages mit Ammoniak entsteht α in hydratisierter Form, also auch noch acetontrocken wasserreicher als gemäß der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Die α -Verbindung verwandelt sich unter Wasser bei Zimmertemperatur oft in einigen Stunden oder an einem Tage in ein zweites Hydroxyd (β), das sehr langsam, in etwa 3—4 Monaten in eine anders konstituierte dritte Modifikation (γ) übergeht. Während die Hydrogele α und γ acetontrocken mit guter Annäherung der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ entsprechen, ist der Wassergehalt von β schwankend, kurz nach der Bildung viel niedriger. Die schärfste Unterscheidung dieser drei Hydroxyde besteht in der Einwirkung von 10-proz. Ammoniak bei 100°. Die erste und die dritte Modifikation werden dadurch im wesentlichen unter Erhaltung ihrer Zusammensetzung mineralisiert, die zweite liefert wasserärmeres Gel, nämlich ein Poly-aluminiumhydroxyd von der Formel $4\text{Al}(\text{OH})_3 - 3\text{H}_2\text{O}$. Bei der Verwandlung von Aluminiumhydroxyd α in β und γ erleiden die basischen und die sauren Eigenschaften wesentliche Abschwächungen.

α -Hydroxyd.

Bei der Darstellung kommt es allein auf die Abkürzung aller Operationen an, damit die α -Verbindung, deren Lebensdauer oft nur einige Stunden beträgt, erhalten wird. Die anderen speziellen Bedingungen, wie der Ammoniak-Überschuß bei der Fällung, die Ammoniak-Konzentration und die Temperatur bei der Nachbehandlung dienen nur dem Zweck, das Ortho-hydroxyd acetontrocken in gleichmäßiger und reproduzierbarer Weise entsprechend der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$, also frei von Konstitutionswasser zu liefern. Wenn

man in diesen Einzelheiten von der Vorschrift abweicht, so entstehen in einem größeren Bereich von Versuchsverhältnissen Gele, die zwar wie Nr. 9a und Nr. 11a der Tabelle 1 größeren Wassergehalt besitzen, aber durch die Übereinstimmung in den basischen Eigenschaften, in der Umwandlungsfähigkeit in β und in der Mineralisierbarkeit beim Erhitzen mit Ammoniak ihre Zugehörigkeit zum α -Ortho-hydroxyd erweisen.

Darstellung: Den Ammoniakalaun ziehen wir wegen des konstanten Wassergehaltes und der größeren Reinheit dem einfachen Sulfat vor. Zur Verminderung der OH' setzen wir zum Fällungsreagens Ammoniumsulfat zu, und zwar 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf 1 Mol. $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$. Das Ammoniak (3.33 Mol.) wird in jedem Versuch abgemessen und titrimetrisch bestimmt, um darauf die Menge des Alauns genau einzustellen.

100 ccm 10-proz. Ammoniak werden in 600 ccm Wasser von 63° , das 22 g Ammoniumsulfat enthält, eingegossen und rasch auf 58° gebracht. Dazu gibt man unter starkem Rühren mit der Turbine auf einmal 150 ccm einer 58° warmen Lösung von 76.7 g Ammoniakalaun, wobei die Temperatur auf 61° steigt. Man läßt sie nicht unter 58° sinken und trennt 10 Min. nach Beginn der Fällung in einer schnell auslaufenden Zentrifuge den Niederschlag möglichst rasch von der Mutterlauge ab. Er wird 5-mal mit der Zentrifuge nachgewaschen, wobei man das Gel in eine Flasche überspült und mit je 1.5 l Wasser durchschüttelt. Zum ersten Waschwasser fügen wir 1.25 g NH_3 hinzu, zum zweiten doppelt soviel. Beim sechsten Zentrifugieren bleibt die überstehende Flüssigkeit trüb, der Niederschlag enthält dann nur noch Spuren von Sulfat. Jede der Nachbehandlungen mit Ammoniak dauerte 17 Min., die ganze Operation vom Beginn der Fällung bis zum Ende des Waschens und zur Aceton-Trocknung $2\frac{1}{4}$ Stunden.

Die Trocknung für die Analyse geschah durch Wasserverdrängung mit Aceton (über die Methode siehe die V. Mitteilung). Die Menge des Acetons vermehrten wir gegen früher, so daß beim ersten Mal 200 ccm, die folgenden drei Male je 100 ccm auf 10 ccm Tonerde-Suspension mit etwa 0.5 g Trockengewicht trafen. Da Spuren von zum Verdrängen des Acetons angewandtem Äther beim Absaugen im Hochvakuum lange zurückgehalten werden, ersetzten wir ihn durch gut fraktionierten Petroläther vom Sdp. $22-35^\circ$. Zur Beseitigung der letzten Anteile wurde das Präparat im P_2O_5 -Exsiccator 25 Min. mit einer starken Hochvakuum-Pumpe evakuiert und $1\frac{1}{2}$ Stdn. darin belassen. Diese Zeit schien zur vollständigen Beseitigung des organischen Lösungsmittels nötig, es ist aber nicht unmöglich, daß gewisse empfindliche Präparate in diesen Zeiten der Trocknung schon angegriffen werden. Noch tiefer siedende Lösungsmittel und kürzeres Evakuieren wäre besser.

Das frisch dargestellte α -Hydroxyd ist ein weißes, flockiges und etwas plastisches Gel. 7 Präparate (Tab. I) enthielten 51.7 bis 54.4% Wasser (ber. auf Al_2O_3) anstatt der theoretischen Menge von 52.9%. 6 andere aufeinander folgende Präparate (Nr. 6a, 7, 8a, 9a, 10, 11a der Tab. I) wiesen zu hohem Wassergehalt auf, wie aus vergleichenden Versuchen (Nr. 11a und 12a) unter sonst übereinstimmenden Bedingungen hervorging, infolge der Anwendung von kälterem Ammoniakwasser (12°) bei der Nachbehandlung des Gels.

β -Hydroxyd.

Die Umwandlung der α -Verbindung in β tritt in den Präparaten der beschriebenen Darstellung einige Stunden nach der Ausfällung ein. Der Zeitpunkt der Umwandlung ist von einer Darstellung zur anderen verschieden. Es kam vor, daß nach $5\frac{1}{2}$ Stdn. schon einheitliches β vorlag,

aber auch, daß diese Veränderung des α -Hydroxyds 5 Stdn. nach der Fällung noch nicht nachweisbar war. Das Aussehen des Hydrogels ändert sich bei der Umwandlung; aus einer flockigen Suspension wird eine einzige, kompakte Masse von gelbstichigem, plastischem Gel. Zum Nachweis und zur quantitativen Schätzung des Anteils von β in Gemischen mit α dient die Erhitzung mit Ammoniak, wonach α noch den Wassergehalt von gegen 50%, β den Gehalt von 27% besitzt.

Tabelle 1.

Analysen der drei ersten Modifikationen von Aluminiumhydroxyd, acetonegetrocknet und nach Erhitzen mit Ammoniak (ber. für $\text{Al}(\text{OH})_3$ 52.9% H_2O auf Al_2O_3).

Alle Präparate sind durch Zentrifugieren dargestellt außer Nr. 1 d.

Nr.	Bezeichnung	Alter	acetone-trocken			nach Erhitzen mit NH_3		
			Substanz g	Al_2O_3 g	% H_2O	Substanz g	Al_2O_3 g	% H_2O
1a	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.16488	0.10857	51.9			
1b	γ	95 Tage	0.13615	0.09045	50.5	0.18198	0.12904	41.0
1c	γ	1 Jahr	0.18445	0.12251	50.6			
1d	γ	95 Tage	0.21634	0.14073	53.7	0.30344	0.19829	52.8
2a	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.07433	0.04880	52.3			
2b	β	5 $\frac{1}{2}$ Stdn.			—	0.10385	0.08239	26.1
2c	γ	65 Tage			—	0.16681	0.11259	48.1
2d	γ	115 Tage	0.13516	0.09017	49.9			
3a	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.17755	0.11708	51.7			
3b	β	6 $\frac{3}{4}$ Stdn.			—	0.18256	0.14614	25.3
4	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.10436	0.06799	53.5	0.13857	0.09268	49.5
5a	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.15320	0.10055	52.4	0.15977	0.10803	47.9
5b	β	6 Stdn.				0.11913	0.09109	30.8
5c	β	24 Stdn.				0.12086	0.09476	27.5
5d	γ	45 Tage				0.23124	0.16120	43.5
6a	α	50 Min.				0.09325	0.06283	48.4
6b	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.13385	0.08545	56.6			
6c	β	24 Stdn.	0.15169	0.10154	49.4	0.08089	0.06414	26.1
6d	β	36 Stdn.	0.12811	0.08504	50.7			
6e	β	6 Tage				0.06896	0.05204	32.5
6f	β	29 Tage				0.12625	0.09924	27.2
7	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.20276	0.12798	58.4 ³⁾			
8a	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.17831	0.11366	56.9 ³⁾			
8b	β	24 Stdn.	0.17334	0.11645	48.9			
9a	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.19634	0.12016	63.4 ³⁾			
9b	β	24 Stdn.	0.15504	0.10693	45.0			
10	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.13603	0.08735	55.7 ³⁾			
11a	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.11830	0.07286	62.4 ³⁾			
11b	β	24 Stdn.	0.13230	0.09148	44.6			
12a	α	2 $\frac{1}{4}$ Stdn.	0.10027	0.06602	51.9	0.10584	0.07129	48.5
12b	β	24 Stdn.	0.15935	0.11125	43.2			
12c	β	4 Tage	0.15554	0.10750	44.7			
13	α	28 Stdn.	0.21267	0.13777	54.4			

³⁾ bei zu tiefer Temperatur mit NH_3 nachbehandelt.

^{3a)} erst nach 5 Stdn. mit NH_3 erhitzt.

Mit der Umwandlung des α -Hydrogels in β ging in allen Fällen eine an den aceton-getrockneten Präparaten bestimmbare Verminderung des Wassergehaltes einher. Das α -Hydroxyd von der richtigen Zusammensetzung, z. B. 51.9% H_2O , ergab nach der Umwandlung einen Gehalt von 43.2% (Nr. 12b der Tab. 1). Bei α -Präparaten mit viel höherem Wassergehalt (hydratisiertem α) fiel der Wassergehalt zu fast ebenso tiefen Werten, z. B. von 63.4 auf 45.0, von 62.4 auf 44.6% (Nr. 9 und 11 der Tab. 1). Von diesen tiefsten Werten steigt der Wassergehalt nach einem oder wenigen Tagen wieder an, z. B. von 43.2 auf 44.7 in drei Tagen (Nr. 12) oder von 49.1 auf 50.7 in einem halben Tag (Nr. 6). Wie diese letzten Analyseergebnisse zeigen, nähert sich die Zusammensetzung des β -Hydrogels allmählich derjenigen von α .

Diese Beobachtungen können auf zwei Weisen erklärt werden. Das Hydroxyd β , dessen Verschiedenheit von α das Verhalten gegen Ammoniak in der Wärme erweist, könnte wie α ein Mono-aluminiumhydroxyd sein, das sich bei der Trocknung mit Aceton oder im Exsiccator leichter verändert und infolgedessen oft zu niedrige Werte für den Wassergehalt ergibt. Mit dieser Annahme ist aber der Anstieg der zunächst viel zu tiefen Werte nicht gut in Einklang zu bringen. Eine zweite Erklärung dürfte den Vorzug verdienen. Die Verwandlung von α ist die Bildung eines Poly-aluminiumhydroxyds, das durch Hydratisierung die prozentische Zusammensetzung von α annehmen kann. Nach dieser Annahme entsteht zunächst $4\text{Al}(\text{OH})_3 - 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, wofür sich 44.1% H_2O berechnen, und dieses nähert sich mehr und mehr der Formel $4\text{Al}(\text{OH})_3 - 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$, und das Erhitzen mit Ammoniak bewirkt hier den Austritt von Hydratwasser, während es bei Ortho-hydroxyden nur Dispersitätsveränderungen hervorruft.

γ -Hydroxyd.

Es ist lange bekannt, daß gefälltes Aluminiumhydroxyd beim Altern an Löslichkeit in Säuren und Alkalien einbüßt. Während D. Tommasi⁴⁾ diese Erscheinung als Isomerisation betrachtete, ist sie von der herrschenden Anschauung auf Dispersitätsänderung zurückgeführt worden. Nach dem Plan unserer Arbeit über Hydrogele war zuerst der Nachweis zu führen, daß es Gele der Tonerde von bestimmter und verschiedener Zusammensetzung gibt, ehe die Bildung chemisch verschiedener Hydrogele von derselben Zusammensetzung klargelegt werden konnte. Der Satz der zweiten Mitteilung „Entsprechend ihrer großen Reaktionsfähigkeit unterliegt die Tonerde C chemischen Veränderungen beim Altern“ wird im Folgenden bestimmter erklärt durch den Nachweis kolloider Isomerer von der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Das β -Aluminiumhydroxyd verwandelt sich beim Aufbewahren unter Wasser allmählich in ein drittes Aluminiumhydroxyd, das aceton-trocken in den Versuchen 1b und c, 2d annähernd, in Nr. 1d scharf der Zusammensetzung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ entspricht. Während unter den genau angegebenen Versuchsbedingungen die Bildung von γ mindestens einige Monate erfordert, kamen unter ganz anderen Versuchsverhältnissen (längere Dauer der Einwirkung von Ammoniak auf α) Fälle vor, in denen schon in 10 Tagen die Bildung von γ beendet war. Es kann sein, daß unter Umständen die Bildung

⁴⁾ Rev. gen. de Chim. pur. et appl. [7] 8, 246, zitiert nach C. 1905, II 605.

von β übersprungen wird. Das dritte Hydroxyd erscheint als das stabile Isomere von α . Es geht wahrscheinlich aus β durch Hydrolyse hervor.

Den ersten Beobachtungen über das Hydrogel C von der Formel $Al(OH)_3$ in unserer zweiten Mitteilung lagen die beiden ersten Modifikationen des Hydroxyds zugrunde, aber bei der Aceton-Trocknung von Tonerde C waren die beiden angewandten Präparate (C, 4. u. 5. Darst., Tab. I der V. Mitt.) 5 und 3 Monate gealtert und nach den im Folgenden angeführten Merkmalen vollständig in γ verwandelt. Die Beschreibung (Verhalten gegen Ammoniak) an jener Stelle gilt also für γ . Außer den Analysen in Tab. I der vorliegenden Arbeit sind also für γ noch die fünf in der V. Mitteilung angeführten, infolge der langen Ammoniak-einwirkung bei der Darstellung und infolge der Alterung gut stimmenden Analysen (52.8, 52.8, 52.0, 52.5 und 53.3% H_2O) zu berücksichtigen.

Bei der Ver-wandlung von β in γ nehmen die

Tabelle 2. Reaktionsvermögen der Hydrogele α , β und γ gegen Säuren und Alkalien.

	α		β		γ	
	kalt	heiß	kalt	heiß	kalt	heiß
0.1-proz. HCl	in 20 Min. gelöst	in 1 Min. gelöst	in 8 Stdn. nicht merklich löslich	in 12 Min. gelöst	in 8 Stdn. nicht merklich löslich	in 7 Stdn. nicht merklich löslich
0.5-proz. HCl	in 4 Min. gelöst	sofort gelöst	" "	in 6 Min. gelöst	" "	in 4 1/2 Stdn. gelöst
1-proz. HCl	in 2 Min. gelöst	"	" "	in 9 Min. gelöst ⁶⁾	" "	"
2-proz. HCl	sofort gelöst	"	" "	in 7 Min. gelöst	" "	"
5-proz. HCl	"	"	" "	in 6 Min. gelöst	" "	in 40 Min. gelöst
10-proz. HCl	"	"	in 7 Stdn. gelöst	in 4 Min. gelöst	" "	in 17 Min. gelöst
37-proz. HCl	"	"	in 1 Min. gelöst	"	in 70 Min. gelöst	in 1 Min. gelöst
0.6-proz. Essig-säure	in 3 Stdn. gelöst	in 7 Min. gelöst	in 7 Stdn. nicht merklich löslich	in 7 Stdn. nicht merklich löslich	in 8 Stdn. nicht merklich löslich	"
6-proz. Essig-säure	in 70 Min. gelöst	in 3 Min. gelöst	"	in 7 Min. gelöst	"	in 3 Stdn. nicht merklich löslich
0.4-proz. NaOH	sofort gelöst ⁶⁾	sofort gelöst	in 6 Min. gelöst ⁶⁾	sofort gelöst	"	in 10 Min. nicht merklich löslich
4-proz. NaOH	"	"	"	"	"	in 1 Min. gelöst

⁶⁾ Die Löslichkeit von β in heißer Salzsäure nimmt mit sinkendem Prozentgehalt ab bis 0.7%; in 0.5-proz. HCl löst sich das Gel wieder leichter, dann nimmt die Löslichkeit bis zu 0.1% wieder ab. In dem Bereich von 0.1—0.5-proz. HCl wird das Gel zunächst peptisiert und in diesem Zustand leichter in Lösung übergeführt. ⁶⁾ mit leichter Trübung.

plastischen Eigenschaften des Gels ab, das Präparat bildet am Ende eine schöne, weiße, flockige und noch etwas plastische Suspension. Die Umwandlung ist am Verhalten gegen Ammoniak in der Hitze kenntlich. Das Hydrogel verliert dabei die kolloide Beschaffenheit ohne Änderung der Zusammensetzung. Die Analyse der mit Ammoniak mineralisierten C-Präparate der V. Mitteilung und die Analyse Nr. 1d der Tab. 1 stimmen scharf für die Hydrargillit-Formel, während in den Nummern 1b, 2c und 5d der Tab. 1 der Wassergehalt nach der Ammoniakbehandlung etwas zu tief gefunden wurde; wahrscheinlich hatte das γ -Präparat noch einen Gehalt von β .

Auch die chemischen Eigenschaften von β verändern sich beim Übergang in γ . Die Hydrogele α und β sind nach ihrem ganzen Verhalten grundverschiedene chemische Verbindungen, das zweite viel weniger basisch als das erste. α ist in der Kälte in 0.1-proz. Salzsäure in 20 Min., in 2-proz. sofort löslich, auch in 0.5-proz. Salzsäure in der Hitze sofort. Hingegen ist β in 5-proz. Salzsäure in der Kälte nicht merklich löslich, in der Hitze löst es sich erst in 6 Minuten. Das γ -Hydrogel hat außer den basischen auch die sauren Eigenschaften verloren, so daß es in der Kälte weder von verdünnter oder mäßig konzentrierter Salzsäure, noch von $n/10$ - und n -Natronlauge gelöst wird. In seinem so geringen Reaktionsvermögen steht dieses ausgezeichnete Kolloid dem mineralisierten Aluminiumhydroxyd und dem so viel wasserärmeren Poly-hydroxyd A nahe. Die Unlöslichkeit von γ in Säuren und Alkalien hat nicht das mindeste mit den Dispersitätsverhältnissen dieses Kolloids zu tun; denn wie in einem späteren Abschnitt gezeigt wird, hat ein typisches γ -Präparat Invertin noch reichlicher adsorbiert als gute α - und β -Gele. In der Tab. 2 werden die basischen und sauren Eigenschaften von α , β und γ verglichen und die bisherige Beschreibung von basischem Tonerde-Gel (Abh. V, Tab. 2, und VI, Tab. 1) verbessert.

Aluminiumhydroxyd C.

Die Tonerde C pflegt man für viele Anwendungen zur Adsorption von Enzymen nach den Angaben der zweiten Mitteilung⁷⁾ darzustellen. Bei Versuchen mit Proteasen, die E. Waldschmidt-Leitz zum Teil gemeinsam mit R. Willstätter und S. Duñaiturria, zum Teil mit A. Harteneck⁸⁾ ausführte, differierten verschiedene Präparate dieses Gels im Adsorptionsverhalten in unerwartetem Maße. Auch unsere Nachprüfung der veröffentlichten analytischen Daten ergab große Schwankungen. Der Wassergehalt der acetontrocknen Präparate bewegte sich zwischen 81 und 42%, nach Erhitzen mit Ammoniak zwischen 53 und 25%, während früher, da es sich stets um gealterte Präparate handelte, durchweg gut mit der Formel $Al(OH)_3$ stimmende Werte sowohl unmittelbar bei Aceton-Trocknung wie auch nach Erhitzen mit Ammoniak gefunden worden waren.

Es ist nun durch Abänderung verschiedener Umstände bei der Fällung und bei der Nachbehandlung geprüft worden, wodurch Abweichungen und Ungleichmäßigkeiten in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung verschuldet werden. Bei Anwendung von eben ausreichender oder wenig überschüssiger Ammoniakmenge beim Fällen des Aluminiumsalzes entsteht die α -Modifikation in stark hydratisiertem Zustand. Die Hydratisierung wird vermindert durch Anwendung von stärkerem Ammoniak bei der

⁷⁾ ergänzt: B. 57, 1088 [1924].

⁸⁾ H., im Druck.

Fällung, durch längeres Verweilen des Niederschlages in der Fällungsflüssigkeit, durch starke Nachbehandlung mit Ammoniak (mit längerer Dauer oder mit konz. Ammoniak oder bei höherer Temperatur), durch sehr langes Stehen der fertigen Präparate unter Wasser. In Vergleichsversuchen stand die Tonerde-Fällung a) 30 Min., b) 1 Stde. in ihrer Mutterlauge; aceton-getrocknet enthielt das Präparat a) 69.9, b) 53.7% H_2O . In 6 Versuchen, worin die Dauer der Ammoniak-Nachbehandlung von 1 Stde. bis auf 47 Stdn. gesteigert wurde, sank der Wassergehalt des aceton-getrockneten Präparates von 66.0 auf 60.6, 54.4, 51.0, 47.7 und 43.3%. In diese Reihe spielt eine zweite Variante hinein, die Verwandlung der α -Modifikation in β . Die Geschwindigkeit, mit der sie verläuft, ist recht unterschiedlich. Es kam vor, daß ein Präparat von 54.4% H_2O nach 1 Tag in β umgewandelt war (H_2O -Gehalt nach Erhitzen mit NH_3 34.8%), aber auch, daß ein solches nach $1\frac{1}{2}$ Tagen noch reines α war (H_2O -Gehalt nach NH_3 -Behandlung 51.0%) und erst nach einigen weiteren Tagen die Umwandlung in β erlitt.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß für die Darstellung von α -Hydrogel die früher beschriebene Isolierung durch Dekantieren wegen der langen Dauer nicht zuverlässig wäre, während es für die in jedem Fall lang dauernde Gewinnung von γ gleichgültig ist, ob man das Aluminiumhydroxyd rasch unter Zentrifugieren oder langsam unter Dekantieren gewinnt. Die Vorschrift für die Tonerde C kann auch gut zum β -Hydroxyd führen, es muß aber durch die Erhitzungsprobe mit Ammoniak kontrolliert werden.

Es empfiehlt sich für die Darstellung von β , beim Auswaschen der Tonerde die erste Nachbehandlung mit Ammoniak beim 4. Dekantieren unter Verwendung von 80 ccm 20-proz. Ammoniak für 500 g Aluminiumsulfat vorzunehmen und 6 Stdn. bei 20° dauern zu lassen und beim 8. Dekantieren, wobei die Waschflüssigkeit wieder trübe zu werden beginnt, eine zweite Nachbehandlung mit 30 ccm Ammoniak auszuführen. Das Dekantieren (Beginn 15 Min. nach der Fällung; das Absitzen dauert jedesmal etwa $\frac{1}{2}$ Stde., 13-maliges Dekantieren pflegt zu genügen, das letzte Absitzen beansprucht eine Nacht) ist zweckmäßig so zu beschleunigen, daß das Auswaschen in 2 Tagen beendet ist. Bei Untersuchungen über die Adsorption von Enzymen sollte von jedem C-Präparat das Verhalten gegen Ammoniak in der Wärme festgestellt werden; es genügt zu sehen, ob Mineralisierung erfolgt oder das Gel erhalten bleibt.

Verhalten gegen Ammoniak; Bildung des Tetra-aluminiumhydroxyds.

Das Hydrogel von der Formel $Al(OH)_3$ läßt sich nach den Beobachtungen der V. Mitteilung „durch Erhitzen mit Ammoniak nicht zu wasserärmeren Produkten kondensieren, sondern es wird mineralisiert“. Das Substrat für jene Versuche war nur die γ -Modifikation, aber der Satz bestätigt sich auch am α -Hydrogel. Das β -Aluminiumhydroxyd verhält sich ganz anders, es bleibt unter denselben Bedingungen der Ammoniakeinwirkung kolloid und wird zugleich wasserärmer. Dieses Verhalten spricht dafür, daß β ein hydratisiertes Poly-aluminiumhydroxyd ist.

Das Umwandlungsprodukt von α ergab (Tab. 1) aceton-getrocknet die Wassergehalte 49.5, 47.9, 48.4, 48.5%. Daß diese Zahlen beträchtlich niedriger als die Theorie (52.9) sind, wird von der so leicht erfolgenden Um-

wandlung in β herrühren. Für das Produkt der Mineralisierung von γ werden in der V. Abhandlung die Werte 50.7, 49.8, 52.8, 53.7, 50.9% verzeichnet, denen die obenstehende Tabelle folgende Zahlen anreihet: 53.0, 41.0, 48.1, 43.5. Diese Werte liegen zum Teil tief unter der theoretischen Zahl; für das nach dem neuen Verfahren gewonnene Präparat hat die Umwandlungszeit von $1\frac{1}{2}$, 2 und 3 Monaten anscheinend nicht ausgereicht, während in der früheren Versuchsreihe eine Alterung von 5 und 3 Monaten genügt hatte.

Das mineralisierte Hydroxyd ist ein rasch absitzendes, grobes, kreideweißes Pulver. Seine basischen und sauren Eigenschaften sind noch schwächer als die von γ . Es wird von Salzsäuren verschiedener Konzentration in der Kälte nicht gelöst, in der Wärme von 5-proz. in 4 Stdn., von 20-proz. in 30 Min., von 37-proz. in 12 Min.; in 4-proz. Natronlauge löst es sich bei 9 Min. langem Kochen vollständig.

Das Erwärmen mit Ammoniak verlief in den früheren Versuchen im offenen Gefäß nicht unter konstanten Bedingungen. Wir führten nun alle diese Versuche mit 10-proz. Ammoniak in Flaschen mit Patentverschluß aus, die 24 Stdn. im Wasserbad erhitzt wurden.

Das Reaktionsprodukt aus β ist ein graustichig gelbliches, schön plastisches und noch ziemlich kompaktes Gel. Seine Zusammensetzung in aceton-trocknem Zustand (26.1, 25.3, 27.5, 26.1% H_2O enthaltend, bei einem Alter der Ausgangspräparate von $5\frac{1}{2}$ Stdn., $6\frac{3}{4}$ Stdn., 24 Stdn., 24 Stdn.) stimmt auf die Formel $4Al(OH)_3 - 3H_2O$, für die 26.5% Wasser berechnet sind. Unsere früher beschriebenen Poly-aluminiumhydroxyde waren wasserarme Gele, zwischen 27 und 22% H_2O enthaltend (A), und die wasserreichen Gele (B) mit 43–39% H_2O . Die A-Gele dürften als Ketten zwischen den Grenzen $4Al(OH)_3 - 3H_2O$ und $8Al(OH)_3 - 7H_2O$ und die B-Gele als hydratisierte A-Verbindungen zu erklären sein. In dem neuen Poly-aluminiumhydroxyd scheint zum erstenmal eine einheitliche Verbindung vorzuliegen, nämlich Tetra-aluminiumhydroxyd.

In den chemischen Eigenschaften ist es den in der V. Mitteilung beschriebenen A-Hydrogelen ähnlich, aber doch etwas basischer als diese. Es ist noch weniger reaktionsfähig als das sehr schwach basische und sehr schwach saure γ -Hydroxyd. Es ist in den Salzsäuren noch schwerer löslich als γ (kalt in allen Salzsäuren unlöslich, heiß in 10-proz. Salzsäure in 100. in 30-proz. in 30 Min. löslich) und im Gegensatz zu γ sogar in heißer Natronlauge unlöslich (durch 10 Min. langes Kochen geprüft).

Vergleich des Adsorptionsvermögens.

Typische α -, β - und γ -Präparate dienten für die Adsorption von Invertin aus einer Lösung vom Saccharase-Wert⁹⁾ 4.76. Das α -Hydrogel wurde 3 Stdn. nach Beginn der Fällung angewandt, β 1 Tag gealtert. γ war eine 2 Jahre alte Tonerde C. Die Adsorptionswerte (Zahl der Saccharase-Einheiten an 1 g Al_2O_3) betragen unter gleichen Verhältnissen der Restlösungs-Konzentrationen 34 bis 20 bei α , 30 bis 22 bei β , 55 bis 33 bei γ . Würde man unter der Annahme chemischer Identität dieser Tonerden das Verhältnis ihrer Oberflächen schätzen, so ergäbe sich für das 2 Jahre ge-

⁹⁾ Über diese Maße für den Reinheitsgrad und über die Bezeichnung der Enzym-Mengen (S.-E.) siehe: R. Willstätter und R. Kuhn, B. 56, 509 [1923].

alterte Gel das 1.6-fache im Vergleich zum rasch isolierten, frischen Präparat, während die Oberfläche von β diesem gegenüber als wenig vermindert erschiene. Solche öfters angewandten Verfahren zur Beurteilung der Teilchengrößen sind also nur brauchbar, wenn die chemische Identität der zu vergleichenden Stoffe feststeht.

Der Vergleich dieser Hydrogele an einem Enzym-Gemisch (Saccharase und Maltase), der in der VIII. Abhandlung dieser Reihe mitgeteilt wird, zeigt ferner, daß β die Maltase mehr auswählend adsorbiert als α .

Tabelle 3.

Vergleich der Invertin-Adsorption durch α -, β -, γ -Tonerde. Anfangskonzentration 20 S.-E. in 1 l; angewandt für jeden Versuch 5 ccm, enthaltend 0.01 S.-E.

Tonerde- Präparate	angewandt g Al_2O_3	adsorbierte S.-E.	Konzentration	
			A.-W.	der Restlösung S.-E. in 1 l
α	0.00320	0.0645	20.2	7.2
	0.00213	0.0545	25.7	9.3
	0.00107	0.0300	28.2	14.1
	0.00053	0.0180	33.7	16.6
β	0.00213	0.0475	22.4	10.7
	0.00107	0.0275	25.8	14.7
	0.00053	0.0155	30.0	16.1
γ	0.00180	0.0591	32.8	8.3
	0.00090	0.0550	39.0	13.2
	0.00060	0.0250	41.7	15.2
	0.00030	0.0165	55.0	16.9

445. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Otto Erbacher: Über ein Tonerde-Gel von der Formel AlO.OH . (VIII. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1925.)

Um für die Isolierung von Enzymen wirksame und auswählende Adsorbentien zu suchen, begannen wir die Hydrogele der Tonerde zu analysieren. Das Ortho-hydroxyd, das bei vorsichtiger und rascher Darstellung erhalten wird, und weiter die spontan aus ihm entstehenden Modifikationen wurden in der VII. Mitteilung beschrieben. Dem Zweck unserer Untersuchung dient noch besser ein unter entgegengesetzten Versuchsverhältnissen, nämlich bei sehr hoher Temperatur und bei langer Versuchsdauer entstehendes Aluminiumhydroxyd. Werden die Ortho-hydroxyde des Aluminiums und andere Tonerde-Gele mit Ammoniak unter rascher Steigerung der Temperatur auf 250° erhitzt, so bildet sich aus den ganz verschiedenen Gelen dasselbe neue, dessen Zusammensetzung mit guter Annäherung der Formel des Meta-hydroxyds entspricht. Dieses Kolloid ist theoretisch von Bedeutung, da es die in unseren Arbeiten vertretene Auffassung von der Existenz bestimmter chemischer Verbindungen unter den Hydrogelen stützt, und für die Anwendung bei den Enzymen ist es durch sein in besonderem Maße auswählendes Adsorptionsvermögen von großem Nutzen.