

Resultate; es wäre zu wünschen, daß sich K. Hess entschließt, auch andere Arbeiten über hochmolekulare Produkte, z. B. die Arbeiten über die Polyoxymethylene, in den Kreis seiner Betrachtungen einzuziehen. Dann dürfte er wohl zu der Überzeugung kommen, daß seine einseitige Auffassung, welche der Cellulose eine Sonderstellung unter allen bisher untersuchten hochmolekularen Produkten einräumt, nicht haltbar ist.

258. Heinrich Kraut und Hans Humme: Über das Gel des Dialuminiumhydroxyds und seine Umwandlungen (XIII. Mittel. über Hydrate und Hydrogele von R. Willstätter und H. Kraut).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Arbeits-Physiologie Dortmund—Münster.]
(Eingegangen am 30. April 1931.)

Die kolloidalen Hydroxyde der Tonerde lassen sich nach ihrem Wasser-Gehalt und ihrem Reaktions-Verhalten in 2 Gruppen trennen. Die Gele von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$, die große Löslichkeit in Säuren und Basen besitzen, kommen in mehreren isomeren Modifikationen vor¹⁾. Beim Fällen von Aluminiumsulfat mit ganz verdünntem Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsulfat entsteht die leichtest lösliche Tonerde-Sorte (in unseren früheren Mitteilungen C α genannt) mit den ausgeprägtesten sauren und basischen Eigenschaften. Sie verwandelt sich beim Stehen unter Wasser über eine Zwischenstufe (C β) in eine stabile Modifikation des Trihydrats (C γ), die von verd. Mineralsäuren und Alkalien in der Kälte nicht mehr, aber immer noch von konz. Salzsäure gelöst wird. Ihnen stehen die Polyhydroxyde A und B gegenüber, deren Wasser-Gehalte unter dem des Trihydrats liegen, und deren Bildung auf dem Austritt von Wasser aus mehreren $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Molekülen beruht²⁾. Bei der Fällung von Aluminiumsulfat mit einem Überschuß von starkem Ammoniak in der Wärme entsteht die Sorte B, die bei längerem Erwärmen mit der Mutterlauge noch mehr Wasser verliert und in die Sorte A übergeht, die zwischen 1 und 1.5 Mol. H_2O auf 1 Mol. Al_2O_3 besitzt. Beide Sorten von Polyhydroxyden haben auch bei größter Oberflächen-Entwicklung geringere Löslichkeit in Säuren und Basen als das hoch-disperse Orthohydroxyd, werden aber von ganz verd. Salzsäure leicht peptisiert. Zu der Gruppe der Polyhydroxyde muß man wahrscheinlich auch das Gel des Aluminium-metahydroxyds von der Zusammensetzung AlO_2H rechnen, dessen Formel am besten als $\left[-\text{Al} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \right]_n$ aufgefaßt wird³⁾.

Die einfachste Poly-Aluminiumverbindung, die durch Wasser-Austritt aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Molekülen entstehen kann, ist das Dialuminiumhydroxyd von der Formel $(\text{HO})_2\text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{Al}(\text{OH})_2$. Es ist bisher noch nicht rein dargestellt worden⁴⁾, und sein Vorkommen in der Natur ist bestritten. Zur Darstellung

1) B. 58, 2448 [1925].

2) B. 57, 58, 1082 [1924].

3) s. unsere Bemerkungen über Aluminiumhydroxyde, B. 61, 2280 [1928].

4) Beim thermischen Abbau von alternden Tonerde-Hydrogelen hat O. Kostelitz, Zeitschr. angew. Chem. 42, 597 [1929], die Stufe eines Dihydrates beobachtet. G. F. Hüttig und O. Kostelitz, Zeitschr. anorgan. allgem. Chemie 187, 1 [1930], bezeichnen aber dieses Präparat als ein willkürlich herausgegriffenes Zwischenstadium der Alterung von Böhmit zu Hydrargillit.

der Polyhydroxyde hatten wir in unseren früheren Untersuchungen Aluminiumsulfat mit dem 12-fachen Überschuß von 15-proz. Ammoniak bei 55° gefällt. Wenn wir die entstehenden Gele nur kurze Zeit auf dieser Temperatur hielten (nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Stde.) und dann durch Dekantieren von der Mutterlauge befreien, so erhielten wir Präparate mit Wasser-Gehalten von 39–43%, bezogen auf den Oxyd-Gehalt (berechnet für $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$ 35.2%). Sie waren also wasser-reicher als das einfachste Polyhydroxyd, und wir hatten vermutet, daß diese mit B bezeichneten Präparate Hydrate von wasser-ärmeren Polyhydroxyden seien, da sie nach ihrem chemischen Verhalten in diese Gruppe gehören.

Es hat sich nun herausgestellt, daß auf diese Weise dargestellte Aluminiumhydroxyde beim Aufbewahren unter Wasser ihren Gehalt an chemisch gebundenem Wasser verändern. Er steigt bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von Wochen oder Monaten allmählich immer mehr an und erreicht schließlich den des Trihydrats mit 52.9% H_2O (Tabelle 1). Will man das zuerst gebildete Tonerde-Hydrat erhalten, so muß man die Darstellung und das Auswaschen abkürzen und die Analyse spätestens 2 Tage nach der Fällung ausführen. Auf diese Weise erhält man wirklich das einfachste Polyhydroxyd von der Zusammensetzung $2 \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$. Mit dieser Verbindung beginnt die Reihe der Polyhydroxyde, und die Auffindung des einfachsten Gliedes dieser Reihe ist ein neuer Beweis für unsere Anschauung, daß in den Hydrogelen der Tonerde verschiedene Hydroxyde des Aluminiums vorliegen.

Das Gel des Dialuminiumhydroxyds besitzt die chemischen Eigenschaften, die wir für unsere B-Präparate beschrieben haben. Es wird von ganz verdünnter (0.1–1-proz.) Salzsäure zu fast wasser-klaaren Lösungen peptisiert, löst sich in der Kälte nicht merklich in konz. Salzsäure, dagegen in der Wärme schon in 5–10-proz. Salzsäure und in 4-proz. Natronlauge. Aber es ist eine sehr unbeständige Verbindung. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt es sich unter Wasser, rascher unter verd. Ammoniak, in die stabilere Modifikation von der Zusammensetzung eines Orthohydroxyds oder Trihydrats, die durch Aufnahme der Röntgen-Interferenzen als Bayerit erkannt wurde⁶⁾. Die Löslichkeit dieses Bayerits in Salzsäure ist trotz der kleineren Oberflächen-Entwicklung ungefähr dieselbe wie die des Dihydroxyds, aber er wird von ganz verd. Salzsäure nicht peptisiert. Diesen Unterschied kann man zu einer Trennung dieser beiden Verbindungen verwenden. Beim Behandeln mit 0.1-proz. Salzsäure löst sich das Dialuminiumhydroxyd zu einem Sol, während der Bayerit zurückbleibt. Durch Zusatz von Ammoniumsulfat wird dann das Sol ausgeflockt, und man erhält wieder einen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$. So konnten wir in jedem Stadium der Alterung das Gemisch der beiden Hydroxyde in Bayerit und Dialuminiumhydroxyd zerlegen (Tabelle 2). Es geht daraus hervor, daß die früher beschriebenen B-Präparate mit Wasser-Gehalten von 39–43% keine einheitlichen chemischen Individuen, sondern beliebige Zwischenstadien der Alterung des Dihydrats zum Trihydrat waren. An die Stelle der bisher mit B bezeichneten Sorte ist daher nun das Dialuminiumhydroxyd zu setzen.

⁶⁾ Die stabilste Form ist der Hydrargillit, s. R. Fricke, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 175, 249 [1928].

Während bei gewöhnlicher Temperatur die Alterung des Dialuminiumhydroxyds mit einer Wasser-Aufnahme verknüpft ist, tritt beim Aufbewahren über 60° eine Abspaltung von chemisch gebundenem Wasser ein, der Übergang in die mit A bezeichnete Sorte von Polyhydroxyden (Tabelle 3). Diese Wasser-Abspaltung führt in 2 Tagen bei mäßigem Sieden der ammoniakalischen, in etwas längerer Zeit beim Sieden der wäßrigen Suspension zu Präparaten von 23–26% H₂O, das ist zu Polyhydroxyden mit Ketten von 4–8 Al-Atomen (berechnet für 4Al(OH)₃ – 3H₂O 26.5%, für 8Al(OH)₃ – 7H₂O 22.0% H₂O). Sie sind wie das Dialuminiumhydroxyd hoch-dispers und lassen sich nicht von ihm trennen, da sie ebenfalls von ganz verd. Salzsäure peptisiert werden. Aber sie unterscheiden sich von dem Dialuminiumhydroxyd dadurch, daß sie — wenigstens im Zeitraum von einigen Jahren — keiner chemischen Alterung, keiner Veränderung ihres Wasser-Gehaltes unterliegen. Die Grenze liegt bei einem Wasser-Gehalt von ca. 27%, gerade bei der Zusammensetzung des Tetraaluminiumhydroxyds. Alle Präparate mit niedrigerem Wasser-Gehalt, z. B. zwischen 23 und 26%, verändern ihre Zusammensetzung nicht, alle mit höherem Wasser-Gehalt verwandeln sich in Bayerit. Dazu gehören auch die Präparate mit 30–35% H₂O; man kann die aus ihnen entstehenden Gemische während der Alterung durch Peptisation zerlegen und erhält im peptisierten Anteil dann meist 35% H₂O, während der nicht peptisierbare Bodenkörper stets die Zusammensetzung Al₂O₃, 3 H₂O aufweist. Es ist möglich, daß die ursprünglichen Präparate mit Wasser-Gehalten zwischen 30 und 35% H₂O neben 2 Al(OH)₃ – H₂O auch noch 3 Al(OH)₃ – 2 H₂O enthalten, und daß dieses Trialuminiumhydroxyd sich ebenfalls in Bayerit umwandelt.

Trotz der hohen Dispersität des Dialuminiumhydroxyds besitzen seine Teilchen doch einen ausreichenden Grad von regelmäßiger Anordnung, so daß schon die frisch hergestellten Präparate wohl ausgebildete Debyeogramme liefern (Präparat 4 u. 5 der Tabelle 1). Nach Aufnahmen, die wir der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Dr. R. Fricke verdanken, gibt das Dialuminiumhydroxyd die Interferenzlinien des Böhmits, also des Aluminiummetahydroxyds, das von I. Böhm⁶⁾ und von uns⁷⁾ aus beliebigen Tonerde-Gelen durch Erhitzen unter Druck auf 250° dargestellt wurde. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit denjenigen von I. Böhm, der schon bei der Darstellung von Bauxit-Präparaten fand, daß heißgefällte Gele des Aluminiumhydroxyds bei einer ungefähren Zusammensetzung von Al₂O₃, 2 H₂O ebenfalls Bauxit-Diagramme geben. Diese Diagramme wurden deutlicher, wenn die gefällten Präparate noch längere Zeit bei 100° unter Wasser aufbewahrt wurden, wobei sie unter Wasser-Verlust in Polyhydroxyd A übergehen. Auch wir haben bei einem Polyhydroxyd A (Nr. 9 der Tabelle 3) reine Böhmit-Interferenzen beobachtet. Sowohl mit einem nach der alten Vorschrift für Tonerde B dargestellten Präparat, wie mit einer Tonerde der A-Sorte haben G. F. Hüttig und O. Kostelitz⁸⁾ die Debyeogramme des Böhmits erhalten, wenn auch bei dem (schon gealterten) B-Präparat viel schwächer als bei A. Man könnte danach versucht sein, alle Tonerde-Gele mit Wasser-Gehalten unter dem des Trihydrats für Aluminiummetahydroxyd Al₂O₃, H₂O mit adsorbiertem Wasser anzusehen. Dem widerspricht aber die

⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 149, 203 [1925].

⁷⁾ B. 58, 2458 [1925].

⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 187, 1 [1930].

Existenz und das Verhalten des Dihydroxyds, nämlich seine spontane Umwandlung in Bayerit und im Gegensatz dazu die Beständigkeit der Polyhydroxyde vom Tetraaluminiumhydroxyd an. Das Diagramm des reinen Dialuminiumhydroxyds schließt auch die von I. Böhm diskutierte Möglichkeit aus, daß in seinen Präparaten mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$ bei im übrigen amorpher Struktur ein kleiner Gemengbruchteil von Bauxit enthalten gewesen sein könne, und die Undeutlichkeit dieser Diagramme wird durch den schon beginnenden Übergang in Bayerit zu erklären sein. Man wird vielmehr annehmen müssen, daß alle kolloidalen Aluminiumhydroxyde, die Al-O-Al-Ketten in ihrem Molekül enthalten, einen dem Böhmit analogen Aufbau besitzen, und man kann umgekehrt aus dem Vorliegen der Böhmit-Interferenzen keinen Rückschluß auf den Gehalt z. B. von Mineralien an chemisch gebundenem Wasser ziehen.

Es ist nun von besonderem Interesse, die Umwandlung des Dihydroxyds in Bayerit durch die Änderung der Röntgen-Diagramme zu verfolgen. Das Endprodukt der Alterung gibt in allen Fällen das reine und einheitliche Diagramm des Bayerits, wie es von R. Fricke⁹⁾ beschrieben worden ist. In den Zwischenstadien der Umwandlung aber überlagern sich die Interferenzlinien des Bayerits und des Böhmits (Nr. 37 der Tabelle 2). Führt man nun die Trennung der Komponenten durch Peptisation aus, so erhält man 2 Fraktionen mit den reinen Interferenzlinien des Böhmits im peptisierten, des Bayerits im nicht peptisierten Anteil (Tabelle 2, Nr. 2 u. 37). Auch I. Böhm hat beobachtet, daß sich bei Aufbewahren eines aus Aluminiumchlorid-Lösung heiß gefällten Präparates über das ursprüngliche Bauxit-Diagramm ein neues Bild überlagerte, und daß nach dem Herauslösen des Bauxits mit Salzsäure eine Verbindung mit dem ungefähren Wasser-Gehalt eines Trihydrates hinterblieb. Dies ist die erste Beobachtung der chemischen und kristallographischen Alterung des Dialuminiumhydroxyds.

G. F. Hüttig und O. Kostelitz beschreiben in ihren Untersuchungen über das System Aluminiumoxyd/Wasser den Vorgang, „daß ein fertig kristallisiertes niederes Hydrat auf dem Weg einer kontinuierlichen Wasser-Aufnahme unter stetiger Veränderung seines Zustandsdiagrammes in das $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Hydrargillit}$ übergeht“. Den Übergang des aus Dialuminiumhydroxyd entstandenen Bayerits in Hydrargillit, der nach G. F. Hüttig und E. v. Wittgenstein¹⁰⁾ der Endzustand ist, dem die kolloiden Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ zustreben, konnten wir, wohl infolge der Kürze der Beobachtungszeit, nicht feststellen. Für den Übergang des Dialuminiumhydroxyds in Bayerit steht aber im Gegensatz zu den von Hüttig und Kostelitz entwickelten Anschauungen mit Sicherheit fest, daß er nicht in einer kontinuierlichen Wasser-Aufnahme unter stetiger Veränderung des Zustands-Diagrammes vor sich geht. Vielmehr ist es ein einmaliger und diskontinuierlicher Prozeß der Aufnahme von einem Wasser-Molekül, durch den einzelne Moleküle der Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$ in die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ übergehen. Nur erfolgt er natürlich nicht unmeßbar schnell durch die ganze Masse des Gels hindurch, sondern allmählich und an verschiedenen Stellen nacheinander, wobei sich das ursprünglich nach dem System des Böhmits angeordnete Krystallgitter beim Übergang aus dem Di- in das Trihydrat zum Gitter des Bayerits umlagert.

⁹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **175**, 249 [1928].

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **171**, 323 [1928].

Die Darstellung des Dialuminiumhydroxyds.

Bei der Bildung der Aluminiumhydroxyde aus den Al-Salzen wirken eine Reihe von Faktoren zusammen, deren Beobachtung für unsere Darstellung des Dialuminiumhydroxydes von Wichtigkeit ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit entsteht beim Versetzen von Aluminiumsulfat mit Ammoniak aller Konzentrationen zuerst die Base $\text{Al}(\text{OH})_3$. Verwendet man einen großen Überschuß von starkem Ammoniak, so reagieren verschiedene Moleküle von $\text{Al}(\text{OH})_3$ miteinander unter Wasser-Austritt, welche Reaktion man sich als eine Salzbildung der Base Aluminiumhydroxyd mit der Säure Aluminiumhydroxyd vorstellen kann¹¹⁾. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist nicht sehr groß und hängt von der Temperatur ab. Bei 55° war sofort nach dem Eingießen von Aluminiumsulfat-Lösung in den 12-fachen Überschuß von 15-proz. Ammoniak die Zusammensetzung einer zentrifugierten Probe 44.8% H_2O , berechnet auf Al_2O_3 ; es waren also noch ungefähr 60% Al_2O_3 , 3 H_2O neben Al_2O_3 , 2 H_2O vorhanden. 10 Min. später war mit 34.8% H_2O die Zusammensetzung des Dialuminiumhydroxyds gerade erreicht (Tabelle 1, Nr. 32). Bei 48° dauerte es 30 Min., bis das ganze Präparat in $\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Al}(\text{OH})_2$ übergegangen war (Tabelle 1, Nr. 25). Nun bleibt aber diese Zusammensetzung nicht bestehen. Bei Temperaturen über 50° geht die Wasser-Abspaltung allmählich weiter, so daß neben etwas Trialuminiumhydroxyd Gele vom Typus des Tetraaluminiumhydroxyds entstehen (Tabelle 3). Bewahrt man dagegen die Präparate bei Zimmer-Temperatur auf, so verwandeln sie sich in Bayerit, und zwar um so schneller, je kürzer das Verweilen in der Mutterlauge war; z. B. besaß ein bei 45° gefälltes Präparat, das $\frac{1}{2}$ Stde. bei dieser Temperatur gehalten und dann rasch mit der Zentrifuge isoliert wurde, 36.6% H_2O ; beim allmählichen Auswaschen durch Dekantieren wurde nach 2 Tagen ein Wasser-Gehalt von 41.8% festgestellt (Tabelle 1, Nr. 26). Hielt man aber dieses Präparat vor der Abtrennung der Mutterlauge noch eine weitere halbe Stunde auf 45°, so betrug die Zusammensetzung des rasch mit der Zentrifuge isolierten 34.6% H_2O , des in 2 Tagen dekantierten 37.2%. Die Umwandlung in wasserärmere Hydroxyde schreitet dagegen um so weiter fort, je höher die Temperatur der Mutterlauge ist, und je länger das Verweilen in ihr andauert. Diese beiden Umwandlungsformen muß man für die Darstellung eines möglichst beständigen und der Untersuchung zugänglichen Dialuminiumhydroxyds vermeiden. Im ganzen Intervall zwischen 40° und 55° entsteht beim Verweilen in der Mutterlauge das Dialuminiumhydroxyd. Bei 40° kann man es überhaupt nur beim raschen Isolieren mit der Zentrifuge gewinnen (Tabelle 1, Nr. 27 u. 29). Bei 55° und $\frac{1}{2}$ -stdg. Verweilen in der Mutterlauge wird die Zusammensetzung von Al_2O_3 , 2 H_2O schon häufig unterschritten (Tabelle 1, Nr. 33–36, 38, 39). Es ist zweckmäßig, die Fällung des Aluminiumsulfats bei 48° vorzunehmen und das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50° zu halten. Man erhält dann durch häufiges Dekantieren innerhalb 2 Tagen Gele der Zusammensetzung Al_2O_3 , 2 H_2O , die sich vollständig im Laufe der nächsten Wochen oder Monate in Bayerit verwandeln. Danach ersetzen wir unsere frühere Vorschrift zur Darstellung der Tonerde B durch die folgende:

¹¹⁾ Über die Dissoziationskonstanten des Aluminiumhydroxyds, s. R. Fricke, „Einige Gesichtspunkte zu den Wandlungen der Oxydhydrate“, Kolloid-Ztschr. 49, 229 [1928].

250 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 750 ccm Wasser, erwärmt man auf 48° und trägt die Lösung auf einmal unter stärkstem mechanischem Rühren in 2.5 l auf 48° erwärmtes Ammoniak von 15 Gew.-% ein. Die Temperatur steigt auf 50° und wird unter fortgesetztem Rühren $\frac{1}{2}$ Stde. zwischen 48° und 50° 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. Vor dem 4. Dekantieren wird der Niederschlag zur Zerlegung noch vorhandener Spuren basischen Sulfats mit dem gleichen Volumen 15-proz. Ammoniaks verrührt und nach 5 Min. auf 12 l mit Wasser aufgefüllt. Am Tage der Fällung muß mindestens noch die 5. Dekantation vorgenommen werden, damit das Präparat nicht über Nacht mit dem starken Ammoniak in Berührung ist. Am 2. Tage wird solange weiterdekantiert, bis das Wasser 3 aufeinanderfolgende Male nicht mehr klar geworden ist (im ganzen 12—14-mal). Während der letzten Waschungen wird der Niederschlag immer kompakter, so daß man am Ende die Waschflüssigkeit von dem ziemlich plastischen Gel vollständig abgießen kann.

Die Analysen wurden spätestens am Morgen des 3. Tages begonnen. Wir verwendeten dazu das Verfahren der Trocknung mit Aceton und Petroläther, das wir in der 5. Abhandlung dieser Reihe zum erstenmal beschrieben haben¹²⁾. Es besitzt für die Bestimmung des Wasser-Gehaltes leicht veränderlicher Gele den entscheidenden Vorzug, daß es in wenigen Stunden von der wäßrigen Suspension zu den analysenfertigen Pulvern führt, und daß es das adsorbierte Wasser mit Sicherheit entfernt. Nur mit Hilfe dieser raschen und zuverlässigen analytischen Methode ist es möglich, schon die ersten Veränderungen im Wasser-Gehalt der Gele zu erfassen. Natürlich läßt sich bei diesem Analysenverfahren nicht entscheiden, ob das Dialuminiumhydroxyd oder seine Umwandlungsprodukte in den wäßrigen Suspensionen etwa noch mit weiterem Hydrat- oder Krystallwasser verbunden waren, das dem Trocknungsmittel Aceton gegenüber nicht beständig wäre.

Die Umwandlungen des Dialuminiumhydroxyds.

Wenn Hydrogele der Tonerde, die nach der Darstellung ungefähr die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ besitzen, sich allmählich in die Verbindung $\text{Al}(\text{OH})_3$ umwandeln, so könnte dies ein Übergang von Aluminiumoxyd mit nur adsorbiertem Wasser in das wahre Hydroxyd mit chemisch gebundenem Wasser sein. Der Vorgang würde dann in einer allmählichen Steigerung der Menge des adsorbierten Wassers bestehen, bis sich schließlich mit der Erreichung der stöchiometrischen Menge die Ausbildung einer einheitlichen chemischen Verbindung vollzieht. Die Analyse dieses Vorganges der Wasser-Aufnahme wird dadurch ermöglicht, daß nur die wasser-ärmeren Präparate von ganz verd. Salzsäure peptisiert werden, nicht aber die chemische Verbindung $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Dazu verrühren wir die wäßrige Suspension der Tonerde-Präparate mit dem 30-fachen Volumen 0.1-proz. Salzsäure und zentrifugieren sofort ab. Der Niederschlag wird 7—8-mal mit Wasser auf der Zentrifuge gewaschen; bei der 2. Waschung setzen wir so viel Ammoniak zu, daß die Flüssigkeit daran 1-proz. wird. Man findet meist ein klein wenig mehr Wasser, als der Zusammensetzung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit 52.9% H_2O entspricht, nämlich 53 bis 54%.

Zur Bestimmung des peptisierten Anteils versetzen wir das oft vollkommen wasser-helle Sol mit 1 g Ammoniumsulfat auf 1 l und rühren einige Minuten, bis in der trüber werdenden Flüssigkeit deutliche Flocken erscheinen. Dann wird abzentrifugiert, einmal mit Wasser, dann mit 15-proz.

¹²⁾ B. 57, 1082 [1924]; s. a. B. 58, 2448 [1925], u. zw. 2451.

Ammoniak, hierauf noch mindestens 5-mal mit Wasser auf der Zentrifuge gewaschen. Bei den letzten Malen wird das Waschwasser nicht mehr klar. Die Analysen stimmen meist innerhalb eines Prozentes mit der Zusammensetzung des Dialuminiumhydroxyds überein (35.2% H_2O). Seit der vollständigen Ausbildung des Verfahrens fanden wir als höchsten Wert 36.1%.

Die Umwandlung der Verbindung mit 2 H_2O auf 1 Al_2O_3 in diejenige mit 3 H_2O erfolgt also nicht allmählich durch eine Vermehrung des adsorbierten Wassers, sondern in einem einzigen und stöchiometrisch einfachen Schritt, indem 1 Mol. $Al(OH)_2 \cdot O \cdot Al(OH)_2$ durch Aufnahme von 1 H_2O in 2 Mol. $Al(OH)_3$ übergeht. Die beiden Komponenten, die sich aus den Gemischen isolieren lassen, sind übrigens auch äußerlich deutlich unterscheidbar. Der Bayerit bleibt bei der Trennung als ein kreide-ähnlicher, pulvriger Niederschlag zurück, während das ausgeflockte Gel des Dialuminiumhydroxyds nach dem Auswaschen eine plastische und durchscheinend gläserne Beschaffenheit besitzt. Die Trennung in Di- und Trihydrat gelingt in jedem Stadium der Alterung. Wir haben Präparate des durchschnittlichen Wasser-Gehaltes von 40 und 50% zerlegt, was Anteilen von ungefähr 30 und 80% des gebildeten Bayerits entspricht.

Der zeitliche Verlauf der Umwandlung von Di- in Trihydrat ist großen Schwankungen unterworfen. Von 3 nebeneinander dargestellten Präparaten besaßen nach 60 Tagen 2 einen Wasser-Gehalt von 40%, das dritte von 47% (Tabelle 1, Nr. 16–18), ohne daß irgendeine andere Verschiedenheit der Präparate feststellbar wäre. Bis 50% des Dihydroxyds in Bayerit übergegangen sind, dauert es zwischen $\frac{1}{2}$ und 3 Monaten, durchschnittlich ungefähr 2 Monate. Ein Präparat war nach 3 Monaten schon vollständig Bayerit geworden (Tabelle 1, Nr. 11), ein anderes nach 8 Monaten erst zu 90% (Tabelle 1, Nr. 38). Auch beim einzelnen Präparat läßt die Zunahme des Wasser-Gehaltes keine Regelmäßigkeit erkennen. Bei einem großen Wasser-Überschuß und in homogener Phase wäre für die Aufnahme von 1 H_2O auf 1 Al_2O_3 , 2 H_2O ein der monomolekularen Reaktion entsprechender Verlauf wahrscheinlich; er wird aber mit fortschreitender Reaktion wesentlich langsamer, als es danach zu erwarten wäre, vermutlich durch die Diffusionsvorgänge im heterogenen System.

Von Wichtigkeit ist das Verhalten derjenigen Präparate, die bei der Darstellung einen etwas zu niedrigen Wasser-Gehalt besaßen, z. B. zwischen 31 und 34% (Tabelle 1, Nr. 33–39). Sie altern nämlich vollständig nach Bayerit und lassen sich in den Zwischenstadien der Alterung nur in die Komponenten des Di- und des Trihydrats trennen (Tabelle 2). Mehrere Male ist es vorgekommen, daß aus demselben Fällungs-Ansatz ein durch rasches Zentrifugieren isolierter Anteil zwischen 31 und 32% H_2O aufwies, während der wie üblich in 2 Tagen durch Dekantieren von der Mutterlauge befreite Anteil die genaue Zusammensetzung des Dihydroxyds besaß (Tabelle 1, Nr. 19, 23, 24). Man kann daraus schließen, daß die Wasser-Abspaltung aus dem bei der Fällung zuerst entstehenden $Al(OH)_3$ auch gelegentlich direkt zu 3 $Al(OH)_2 - 2 H_2O$ führt, daß aber dieses Trihydroxyd ganz besonders unbeständig ist und rasch in Dialuminiumhydroxyd und Bayerit übergeht.

Während nun bei gewöhnlicher Temperatur der Alterungsprozeß mit einer Wasser-Aufnahme verknüpft ist, findet oberhalb 60° eine rasche Umwandlung des Dihydroxyds in Polyhydroxyde der A-Sorte statt. Wenn man

Tabelle I. Präparate von Dialuminiumhydroxyd.

Präp.- Nr.	Fällungs- Temp.	Zusammensetzung				Bemerkungen
		nach raschem Zentri- fugieren	nach 2-täg. De- kantieren	nach Tagen	% H ₂ O	
1	55°	—	35.7	14	41.0	
2	55°	—	35.9	14	41.9	
3	55°	—	36.1	210	52.7	
4	55°	—	35.8	27	38.8	
				120	50.5	
5	55°	—	36.2	17	42.4	
				24	40.4	
6	55°	—	—	150	51.0	
7	55°	35.8	35.0	60	46.4	
8	55°	—	34.5	50	40.0	
9	55°	—	35.1	100	47.3	
10	55°	—	35.9	90	47.4	
11	55°	—	—	90	52.5	
12	55°	—	—	150	53.5	
13	52°	—	34.5	50	48.0	
14	52°	—	34.4	45	48.4	
15	52°	—	36.2	54	50.2	
16	50°	—	34.6	60	40.2	
17	50°	—	34.9	60	47.0	
18	50°	—	35.2	55	40.0	
19	50°	31.8	34.6	30	41.7	
20	48°	—	35.2	—	—	
21	48°	—	35.6	10	39.6	
22	48°	—	35.8	10	41.9	
23	48°	32.6	36.1	—	—	
24	48°	32.2	35.0	—	—	
25 a	48°	42.1	—	—	—	Präparat sofort nach der Fällung zentrifugiert
25 b	48°	40.2	—	—	—	10 Min. nach der Fällung zentrifugiert
25 c	48°	37.1	—	—	—	20 Min. nach der Fällung zentrifugiert
25 d	48°	35.0	35.8	5	36.2	30 Min. nach der Fällung zentrifugiert
26 a	45°	36.6	41.8	—	—	nach 1/2 Stde. zentrifugiert
26 b	45°	34.6	37.2	—	—	nach 1 Stde. zentrifugiert
27	40°	35.0	38.9	—	—	
28	40°	—	42.7	—	—	
29 a	40°	35.0	—	—	—	nach 1/2 Stde. zentrifugiert
29 b	40°	34.8	—	—	—	nach 1 Stde. zentrifugiert
29 c	40°	35.4	—	—	—	nach 1 1/2 Stdn. zentrifugiert
29 d	40°	35.1	—	—	—	nach 2 Stdn. zentrifugiert
30	40°	36.8	40.6	—	—	Analyse d. zentrifugiert. Präpar. erst nach 20 Stdn. ausgeführt
31	48°	31.1	35.0	—	—	
32 a	55°	—	44.8	—	—	sofort nach d. Fällg. dekantiert

Tabelle I. Präparate von Dialuminiumhydroxyd.

Präp.- Nr.	Fällungs- Temp.	Zusammensetzung				Bemerkungen
		nach raschem Zentri- fugieren	nach 2-täg. De- kantieren	nach Tagen	% H ₂ O	
32b	55°	—	34.8	—	—	nach 10 Min. dekantiert
33	55°	—	32.5	—	—	
34	55°	—	33.5	110	49.3	
35	55°	—	31.5	50	42.8	
36	55°	—	32.5	110	48.6	
37	55°	—	—	18	42.1	
				210	51.5	
38	55°	—	31.3	250	51.0	
39	55°	—	33.5	110	49.3	
40	50°	—	35.5	—	—	

Tabelle 2. Trennungen der Gemische von Dialuminiumhydroxyd und Aluminiumorthohydroxyd.

Präp.- Nr.	Zusammensetzung vor der Trennung % H ₂ O	Getrennt in die Kom- ponenten mit % H ₂ O	Bemerkungen
2	41.9	36.1 und 53.8	(Präp. Nr. 33 war 190 Tage alt)
6	40.4	35.9 „ 54.1	
9	47.3	34.5 „ 53.6	
10	47.4	35.1 „ 53.9	
33	—	34.6 „ —	
35	42.8	35.1 „ 53.5	
37	42.1	36.5 „ 54.0	
38	51.0	36.5 „ 53.5	
39	49.3	34.8 „ 53.3	

die Erwärmung des Dihydroxyds in der Mutterlauge der Fällung unter allmählicher Steigerung der Temperatur fortsetzt, so gelangt man zu immer wasser-ärmeren Produkten; z. B. wurde nach 6 Stdn. eine Zusammensetzung von 27.8% H₂O, nach 30 Stdn. 25.6%, nach 48 Stdn. 24.2% (Tabelle 3, Nr. 1) beobachtet. Unter 24% wird der Wasser-Gehalt nur schwer herabgedrückt. In einem Falle war er nach 35-tägigem Kochen noch 25.2%, nach 41-tägigem 23.1% (Tabelle 3, Nr. 2). In einem anderen Falle waren nach 15 Tagen 23.9% erreicht, nach 41 Tagen 23.1% (Tabelle 3, Nr. 3). Die Gegenwart von Ammoniak beschleunigt die Wasser-Abspaltung, ohne das Endprodukt wesentlich zu beeinflussen; z. B. erreichte ein unterteiltes Präparat, aus dessen einer Hälfte das Ammoniak durch rasches Aufkochen möglichst schnell vertrieben wurde, trotz der höheren Siede-Temperatur in 48 Stdn. nur 28.0% H₂O, während die gelinde, unter möglichster Erhaltung des Ammoniaks behandelte

Tabelle 3. Verhalten beim Erwärmen.

Nr.	Art der Behandlung	Zusammensetzung		Getrennt in die Komponenten mit und		Bemerkungen
		nach 2-tägig. Dekantieren	nach Tagen	mit	und	
1	Fällung eines Dialuminiumhydroxyd-Präp., mit der Mutterlauge erwärmt, Proben entnommen nach:	6 Stdn.	27.8% H ₂ O	—	—	Aussehen: plastisch, durchscheinend glasig
		30 „	25.6% H ₂ O	—	—	
		48 „	24.2% H ₂ O	—	—	
2	Behandelt wie Nr. 1, Proben entnommen nach	2 Tagen	26.6% H ₂ O	—	—	Aussehen: plastisch, durchscheinend glasig
		5 „	25.6% H ₂ O	—	—	
		15 „	25.4% H ₂ O	—	—	
		35 „	25.2% H ₂ O	—	—	
		41 „	23.3% H ₂ O	—	—	
3	Behandlung wie Nr. 2 nach 4 Tagen	„ 6 „	25.5% H ₂ O	—	—	Aussehen: plastisch, durchscheinend glasig
		„ 15 „	24.1% H ₂ O	—	—	
		„ 35 „	23.9% H ₂ O	—	—	
		„ 41 „	23.3% H ₂ O	—	—	
		„ 41 „	23.1% H ₂ O	—	—	
4	Fällung des Dialuminiumhydroxyds in 2 Portionen geteilt.	a) mit der Mutterlauge				Aussehen: plastisch, durchscheinend glasig
		48 Stdn. erwärmt ..	25.3% H ₂ O	—	—	
		b) nach d. Vertreiben des Ammoniaks mit der Mutterlauge				
48 Stdn. erwärmt ..	28.8% H ₂ O	—	—			
5	Durch 2-tägig. Dekantieren gereinigtes, fertiges Dialuminiumhydroxyd-Präparat	a) mit 15-proz. Ammoniak				Aussehen: nicht mehr plastisch, etwas kreidig
		48 Stdn. gekocht. . .	24.4% H ₂ O			
		b) mit H ₂ O 48 Stdn. gek.	26.8% H ₂ O			
6	Erwärmen eines Dialuminiumhydroxyds aus Präp. Nr. 1 (Tab. 1) durch Kochen mit der Mutterlauge sofort nach der Fällung Dauer: 48 Stdn.	26.6% H ₂ O				Aussehen: plastisch, durchscheinend glasig

Tabelle 3. Verhalten beim Erwärmen.

Nr.	Art der Behandlung	Zusammensetzung		Getrennt in die Komponenten mit und		Bemerkungen
		nach 2-tägig. Dekantieren	nach Tagen bzw. Jahren			
7	Wie Nr. 6 aus Nr. 27 (Tab. I)	26.0% H ₂ O				Aussehen: plastisch, durchscheinend glasig
8	Dasselbe	24.5% H ₂ O				
9	Dasselbe	24.2% H ₂ O				
10	Dasselbe	24.3% H ₂ O	90 Tagen			
11	Dasselbe	25.5% H ₂ O	24.8% H ₂ O			
			90 Tagen			
12	Dasselbe	25.8% H ₂ O	25.0% H ₂ O			
			90 Tagen			
13	Dasselbe	24.9% H ₂ O	25.6% H ₂ O			
			90 Tagen			
14	Dasselbe	—	25.0% H ₂ O			
			2 Jahren			
15	Dasselbe	—	24.5% H ₂ O			
			3 Jahren			
			24.6% H ₂ O			
16	Fällung des Dialuminiumhydroxyds in 2 Portionen unterteilt					plastisch
a)	mit der Mutterlauge sofort 48 Stdn. weiter erwärmt	23.2% H ₂ O				
b)	das in 2 Tagen dekantierete fertige Präp. mit 15-proz. Ammoniak erwärmt (48 Stdn.)	27.7% H ₂ O	70 Tagen			nicht mehr plastisch
			28.0% H ₂ O			
			270 Tagen			
			28.0% H ₂ O			
17	wie Nr. 16					plastisch
a)		24.1% H ₂ O	80 Tagen			
			23.5% H ₂ O			
b)		29.5% H ₂ O				nicht plastisch
18	Fertiges Dialuminiumhydroxyd-Präp., 8 Tage gealtert, mit 15-proz. Ammoniak 48 Stdn. lang erwärmt	42.7% H ₂ O				Aussehen: vollst. kreidig
19	wie Nr. 18	43.5% H ₂ O				
20	wie Nr. 18	45.0% H ₂ O				
21	wie Nr. 18	47.6% H ₂ O				
				24.1% H ₂ O		
				51.7% H ₂ O		
				24.0% H ₂ O		
				52.0% H ₂ O		
				25.6% H ₂ O		
				51.5% H ₂ O		
				27.8% H ₂ O		
				52.4% H ₂ O		

Hälfte in 2 Tagen auf 25,3% kam (Tabelle 3, Nr. 4). Im allgemeinen erreicht man nach 48-stdg. gelinden Sieden (so daß nicht alles Ammoniak der Mutterlauge weggekocht wird) eine Zusammensetzung von 24–26% H₂O. Der Wasser-Gehalt des Tetrahydroxyds mit 26,5% H₂O wird fast immer unterschritten, der des Oktahydroxyds mit 22,0% nie erreicht. Wahrscheinlich sind diese wasser-armen Gele Gemische aller Stufen der Wasser-Abspaltung zwischen 4 und 8 Al-Atomen. Man kann sie nicht durch Peptisation in ihre Komponenten zerlegen, da sie alle, wie das Dihydroxyd, von 0,1-proz. Salzsäure peptisiert werden. Vom Dihydroxyd unterscheidet sich die Tonerde-Sorte A dadurch, daß sie beim Aufbewahren in wäßriger Suspension ihre Zusammensetzung nicht verändert; sie altert nicht nach dem Orthohydroxyd oder wenigstens nicht im beobachteten Zeitraum von einigen Jahren. Im Abstand von einem Vierteljahr, in dessen Verlauf das Dihydroxyd sich fast vollständig in Al(OH)₃ verwandelt, besaßen 5 A-Präparate mit Wasser-Gehalten von 23,5–25,8% noch ganz ihre ursprüngliche Zusammensetzung (Tabelle 3, Nr. 10–13, 16b). 2 andere Präparate wiesen nach 2 bzw. 3 Jahren noch Wasser-Gehalte von 24,5% bzw. 24,6% auf (Tabelle 3, Nr. 14 u. 15).

Der aus dem Dihydroxyd entstandene Bayerit verändert beim Kochen mit Ammoniak seine Zusammensetzung gar nicht. Wenn man daher alternde Dihydroxyd-Präparate der Behandlung mit heißem Ammoniak unterwirft, so verwandelt sich nur der noch vorhandene Anteil an Al₂O₃, 2 H₂O in wasser-ärmere A-Präparate, der schon gebildete Bayerit bleibt erhalten. Das ist schon bemerkbar, wenn man die durch 2-tägiges Dekantieren isolierten Dihydroxyd-Präparate mit Ammoniak kocht. Der Wasser-Gehalt sinkt zwar auch dann auf 24–27% (Tabelle 2, Nr. 16b), aber das entstehende Produkt ist nicht wie die reinen A-Präparate vollkommen plastisch und durchscheinend glasig, sondern etwas flockig und mit einem kreidigen Stich. Auch pflegt beim Behandeln mit 0,1-proz. Salzsäure ein ganz kleiner, nicht peptisierbarer Anteil übrig zu bleiben. Schon nach einer Alterung von ca. 8 Tagen fällt der Kochversuch mit Ammoniak ganz anders aus. Der Wasser-Gehalt sinkt nicht mehr unter die Stufe des Dihydroxyds, das Aussehen ist kreidig, wie das des Bayerits. Trotzdem enthalten die gekochten Präparate noch wesentliche Anteile an Polyhydroxyd A, die man mit 0,1-proz. Salzsäure peptisieren und mit Ammoniumsulfat aus dem Sol ausflocken kann. 4 derartige Präparate, deren Wasser-Gehalte nach dem Kochen 42,7–47,6% gewesen waren, wurden getrennt in nicht peptisierbares mit Wasser-Gehalten von 51,5 und 52,4% und in peptisierbares mit 24,1–27,8% H₂O (Tabelle 3, Nr. 18–21).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir die Mittel dieser Untersuchung.