

Zur Reinigung lösten wir in wenig Wasser, säuerten mit ein paar Tropfen Essigsäure an und fällten mit Alkohol aus, wobei man das Natriumsalz sofort rein weiß und krystallin erhält.

0.17932 g Sbst.: 0.03180 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{SNa}$. Ber. Na 7.84. Gef. Na 7.75.

Bei der Durchführung eines großen Teils der Analysen wurden wir aufs beste von Frl. U. Siegens unterstützt.

188. H. Kraut, E. Flake, W. Schmidt und H. Volmer: Über das Aluminiumorthohydroxyd und seine Umwandlung in Bayerit.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Arbeitsphysiologie, Dortmund, und aus d. Forschungsinstitut d. Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmund.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1942.)

In einer Abhandlung über isomere Hydrogele der Tonerde beschrieben R. Willstätter, H. Kraut und O. Erbacher¹⁾ zwei Verbindungen von Aluminiumoxyd mit Wasser, die bei derselben Zusammensetzung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ganz verschiedene chemische Eigenschaften besitzen.

Die erste dieser Verbindungen ist überaus leicht löslich in Säuren und Basen. Sie löst sich bei Zimmertemperatur schon in wenigen Minuten in 0.1-proz. Salzsäure und in 0.4-proz. Natronlauge, zeigt also das Verhalten, das man nach ihrer Stellung im periodischen System von der Verbindung $\text{Al}(\text{OH})_3$ erwarten kann. Da schon früher²⁾ Aluminiumhydroxydgele der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ mit dem Buchstaben C bezeichnet worden waren, erhielt die neue, besonders leicht lösliche Verbindung die Bezeichnung C_α . Ihr stehen die durch Wasserabspaltung aus 2 oder mehr $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Molekülen gebildeten, also wasserärmeren Polyaluminiumhydroxyde A und B³⁾ gegenüber, die sich durch ihre geringere Löslichkeit in Säuren und Basen von ihr unterscheiden. Der leichtest löslichen Verbindung C_α kommt nach ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten der Name Aluminiumorthohydroxyd zu.

Das Aluminiumorthohydroxyd schien eine sehr unbeständige Verbindung zu sein. Sie ging in wenigen Stunden in eine etwas schwerer lösliche, wasserärmere Verbindung über, die die Bezeichnung C_β erhielt. C_β war aber noch nicht das Endprodukt der Alterung, sondern verwandelte sich unter Wasseraufnahme in einigen Wochen oder Monaten in eine zweite Verbindung der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, also in ein Isomeres des Aluminiumorthohydroxyds, das mit C_γ bezeichnet wurde. Dieses löste sich bei Zimmertemperatur nur noch bei stundenlanger Einwirkung in starker (z. B. 25-proz.) Salzsäure und Natronlauge. Eine Alterung der Verbindung C_γ war weder durch Analyse noch durch das chemische Verhalten zu erkennen.

¹⁾ B. 58, 2448 [1925].

²⁾ R. Willstätter u. H. Kraut, Über ein Tonerdegel von der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$, B. 56, 1117 [1923].

³⁾ R. Willstätter u. H. Kraut, Zur Kenntnis der Tonerdehydrate, B. 56, 149 [1923]; Über wasserarme Tonerdehydrate, B. 57, 58 [1924].

In ihren Bemerkungen zur Konstitution der Aluminiumhydroxyde⁴⁾ weisen R. Willstätter, H. Kraut und K. Lobinger darauf hin, daß es nicht richtig ist, für diese Verbindung die Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu gebrauchen, da sie nicht mehr das Reaktionsverhalten eines Metallhydroxyds besitzt, wie es das Aluminiumorthohydroxyd tut. Um dies zum Ausdruck zu bringen, verwenden wir für C_γ , also für das Endprodukt der Alterung des Orthohydroxyds, die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und vermeiden vorläufig eine Aussage über die Bindungsart des Wassers.

Nachdem vor einigen Jahren H. Kraut und H. Humme⁵⁾ die Alterungswege des Dialuminiumhydroxyds studiert und mit den röntgenographischen Beobachtungen über die Alterung von Aluminiumhydroxyden in Zusammenhang gebracht hatten, beabsichtigten wir, die Vorgänge bei der Alterung des Aluminiumorthohydroxyds C_α näher zu untersuchen. Dabei fanden wir, daß die Umwandlung des Orthohydroxyds in die Verbindungen C_β und C_γ von der Wasserstoffionenkonzentration außerordentlich abhängig ist. Die Umwandlung erfolgt um so rascher, je alkalischer das Medium ist, in dem das Gel aufbewahrt wird. Vermeidet man das Überschreiten des Neutralpunktes nach der alkalischen Seite, so tritt auch bei jahrelangem Aufbewahren überhaupt keine erkennbare Umwandlung des Orthohydroxyds ein.

Zur Unterscheidung des Orthohydroxyds von den Verbindungen C_β und C_γ dient uns nach dem Vorbild der Untersuchung von Willstätter, Kraut und Erbacher⁶⁾ das Verhalten gegen sehr verdünnte Salzsäure. Die Behandlung mit heißer Säure führt nach unseren Erfahrungen rascher und sicherer zum Ziel als die mit kalter Säure. Orthohydroxydpräparate sind in siedender 0.1-proz. Salzsäure in längstens 2 Min. klar löslich. Bei der Alterung steigt die Zeitspanne bis zu völliger Lösung nicht sehr stark, nämlich auf 10—15 Min. an, ein Zeichen, daß die C_β -Stufe vorliegt. Erfolgt auch in $\frac{1}{4}$ Stde. keine Lösung in heißer 0.1-proz. Salzsäure, so ist mindestens bei einem Teil des untersuchten Präparates der Übergang in die C_γ -Modifikation eingetreten. In der Kälte erfolgt nun vollständige Lösung nur mit konz. Salzsäure, beim Kochen noch in 1-proz., aber erst nach mehreren Minuten.

Für die Ermittlung der Löslichkeit ist es zweckmäßig, sich an ein genau festgelegtes Prüfungsverfahren zu halten. Wir geben von einer Probe, die 2—2 $\frac{1}{2}$ mg Al_2O_3 pro ccm enthält (d. i. bei dem später beschriebenen Darstellungsverfahren die in die Waschflasche übergespülte Suspension), 0.5 ccm in 10 ccm der betreffenden Säure oder Lauge, schütteln kräftig um und beobachten die Zeit bis zur völligen Lösung. Das Erhitzen erfolgt über einem Teklubrenner rasch und bis zu kräftigem Sieden.

Mit Hilfe der Löslichkeitsprobe läßt sich die Umwandlung des Orthohydroxyds sehr genau verfolgen. Die p_{H} -Grenze seiner Beständigkeit ist erstaunlich scharf. Ein Präparat, das bei 8-maligem Auswaschen niemals auf ein höheres p_{H} als 7.4 gebracht worden war, und dessen Lösung in heißer 0.1-proz. Salzsäure in weniger als 40 Sek. eintrat, gelangte vor dem 9. Auswaschen durch den Zusatz von 1 ccm 2-proz. Ammoniak auf 1 l Waschwasser auf p_{H} 8. Es wurde sofort abzentrifugiert, während welcher Zeit das p_{H} auf 7.6 absank. Trotzdem war die Dauer der Auflösung in heißer 0.1-proz. Salzsäure schon auf 3 Min. angestiegen, also die β -Stufe erreicht. Während der Darstellung von Orthohydroxyd aus Aluminiumsulfat mit Ammoniak muß also ein Überschreiten des Neutralpunktes peinlich vermieden werden,

⁴⁾ B. 61, 2280 [1928].

⁵⁾ B. 64, 1697 [1931].

⁶⁾ B. 58, 2454, Tafel 2 [1925].

wenn man zu beständigen Präparaten gelangen will. Wir fällen dazu die Aluminiumsulfat-Lösung nur mit ungefähr 95% der berechneten Menge 2-proz. Ammoniaks und stellen dann durch vorsichtigen Ammoniakzusatz p_{H} 7.4 ein. Bei jedem Auswaschen wird die Suspension mit 2-proz. Ammoniak auf p_{H} 7.2 gebracht. Dieses Vorgehen hat den Nachteil, daß es außerordentlich schwer ist, die letzten Anteile von Sulfat zu entfernen.

Das Sulfat wird vom Aluminiumhydroxyd mit großer Kraft festgehalten, so daß es sich sogar dem Nachweis mit Bariumchlorid entziehen kann. Löst man z. B. schwach sulfathaltige Aluminiumhydroxydpräparate rasch in heißer 5-proz. Salzsäure und versetzt sie mit Bariumchloridlösung, so erhält man gelegentlich nur eine leicht opalisierende Trübung, die eine fast vollständige Entfernung des Sulfats vortäuscht. Die Trübung vermehrt sich in der Kälte während der nächsten Stunden meist nur wenig. Enthält eine Lösung z. B. noch 5% des ursprünglichen Sulfats, so tritt manchmal erst nach 1—2 Tagen ein filtrierbarer Niederschlag von Bariumsulfat auf. Zur quantitativen Bestimmung des Sulfats muß man entweder die mit 5-proz. Salzsäure durch Kochen hergestellte Lösung nach dem Zusatz von Bariumchlorid noch einen Tag bei etwa 70° im Wärmeschrank aufbewahren oder die Lösung des Aluminiumhydroxyds durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen im Wasserbad mit konz. Salzsäure vornehmen, und dann nach dem Verdünnen mit der 5-fachen Menge Wasser das Bariumchlorid zusetzen.

Nachdem ungefähr 90% des Sulfats durch Ammoniakzusatz und Auswaschen entfernt sind, erfolgt die Herauslösung von Sulfat nach erneutem Ammoniakzusatz nur sehr langsam. Es hat daher keinen Zweck, die Präparate rasch und mit großen Mengen von Wasser weiter zu waschen. Nach jedem Ammoniakzusatz ist vielmehr eine Wartezeit von mehreren Tagen bis zur Gleichgewichtseinstellung erforderlich. Auch in den günstigsten Fällen gelang es uns nicht, den Sulfatgehalt der Orthohydroxydpräparate unter 0.8% der im Aluminiumsulfat enthaltenen Menge (ber. auf das noch vorhandene Al_2O_3) herabzudrücken. Immerhin ist dies so wenig, daß man die Präparate nicht mehr als basische Salze des Aluminiumsulfats bezeichnen kann.

Zur Darstellung von C_α aus Aluminiumsulfat hatten Willstätter, Kraut und Erbacher einen möglichst geringen Ammoniaküberschuß angewandt und dazu noch das p_{H} durch Zusatz von Ammoniumsulfat herabgedrückt. Die Wasserstoffionenkonzentration gelangte dadurch wohl nahe an den Neutralpunkt, blieb aber doch auf der alkalischen Seite. So gelang es nur bei sehr raschem Arbeiten, das Orthohydroxyd selbst vor seiner Umwandlung in C_β zu erfassen. Unsere Darstellungsweise vermeidet die alkalische Reaktion, ist aber deshalb sehr langwierig. Der Zusatz von Ammoniumsulfat als Puffer ist überflüssig, da wir das p_{H} kontrollieren. Die p_{H} -Bestimmung kann mit genügender Genauigkeit durch eine Tüpfelprobe vorgenommen werden. Wir stellten mit 3 Indicatoren und Standardpuffergemisch eine um je 0.2 p_{H} -Einheiten fortschreitende Vergleichsskala her. Zwischen p_{H} 4.6 und 6.0 dient Methylrot, von 6.0—7.2 Bromthymolblau, von 7.2 bis 8.4 Phenolrot als Indicator. Bei einiger Übung läßt sich so trotz der Gegenwart des Aluminiumhydroxyds auf einer weißen Porzellanplatte das p_{H} auf 0.1 p_{H} -Einheit bestimmen.

Neue Darstellung von Aluminiumorthohydroxyd.

134 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (= $\frac{1}{5}$ Mol), gelöst in 400 ccm Wasser, werden bei Zimmertemperatur auf einmal in 1000 ccm 2-proz. Ammoniak unter lebhaftem Rühren eingegossen. Das p_{H} ist nach dem Zusammengeben ungefähr 6.8. Während weiterer 10 Min. wird gerührt und dabei das p_{H} durch vorsichtigen Ammoniakzusatz auf 7.6 gebracht (Tüpfelprobe). Hierfür

sind im allgemeinen 40—50 ccn 2-proz. Ammoniak erforderlich. Dann wird auf einer großen Nutsche über gehärtetem Filtrierpapier abgesaugt, bis eben Risse in dem Gel entstehen. Das Gel wird abgehoben und mit 1 l Wasser 10 Min. verrührt, wobei durch Ammoniakzusatz p_H 7.4 eingestellt wird. Die Suspension wird nun in eine 3-l-Flasche gebracht, mit dest. Wasser zu $\frac{4}{5}$ aufgefüllt, und die Flasche einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dieses Verfahren wiederholt man noch einmal am 1. und 2. Tag und von da ab nur jeden 3. oder 4. Tag, bis das p_H der Suspension in 2 Tagen nicht mehr unter 7.0 sinkt. Bei längerem Stehenlassen werden die Präparate wieder stärker sauer. Will man das Sulfat noch weiter entfernen, so muß man in größeren Zeitabständen die Behandlung sehr vorsichtig fortsetzen. Für die meisten Zwecke wird es aber genügen, das Auswaschen und Neutralisieren 8—10-mal auszuführen. Der Sulfatgehalt, berechnet auf das noch vorhandene Aluminiumoxyd, beträgt dann zwischen 1% und 3% des im Aluminiumsulfat vorhandenen.

Statt auf der Nutsche kann das Waschwasser auch mit der Zentrifuge entfernt werden. Solange das p_H in 3 Tagen noch unter 6.5 absinkt, kann man die Präparate vor dem weiteren Auswaschen monatelang stehenlassen, ohne daß sie eine feststellbare Alterung erleiden.

Bei starkem Glühen entweicht auch das noch vorhandene Sulfat, dessen hohes Gewicht einen zu hohen Wassergehalt vortäuscht. Daher muß stets in einer Parallelprobe der Sulfatgehalt ermittelt werden. Zieht man vom Glühverlust das gefundene Sulfat als SO_3 ab und ersetzt es durch $1H_2O$, so erhält man stets Wassergehalte von rund $3H_2O$ auf $1Al_2O_3$ (ber. 53.0% H_2O).

Analysenbeispiele:

Präparat Nr. 26: Angewandt 40.5 mg; Glühverlust 24.7 mg; gefunden 0.40 mg SO_3 = 1.0%. Wassergehalt nach Ersatz von SO_3 durch H_2O 56.5%.

Präparat Nr. 32: Angewandt 32.0 mg; Glühverlust 18.0 mg; gefunden 1.57 mg SO_3 = 4.9%. Wassergehalt nach Ersatz von SO_3 durch H_2O 54.2%.

Bei der raschen Darstellung fanden Willstätter, Kraut und Erbacher für C_a teils Wassergehalte um 53%, teils wesentlich höhere bis zu 63%. Es ist möglich, daß man bei raschem Arbeiten Hydrate des Orthohydroxyds erhält. Vielleicht ist aber infolge der damals nicht so genau bekannten Schwierigkeiten der Sulfatbestimmung in Tonerdegelen gelegentlich das Vorhandensein von etwas Sulfat übersehen worden. Wenn noch 3% des ursprünglichen Sulfats an das Hydroxyd gebunden sind, so täuscht dies eine Erhöhung des Wassergehalts um 9% vor.

Das Orthohydroxyd bildet beim Aufbewahren unter Wasser eine weiße, flockige, ganz schwach bläulich opalisierende Masse, die sich nach dem Umschütteln nur langsam absetzt. Sie zeigt im Gegensatz zu den gelbstichigen und viel plastischeren Polyhydroxyden die schon früher beschriebene Eigenschaft, an der Glaswand zu kleben, so daß diese nach dem Umschütteln von kleinen Partikelchen bedeckt ist. Die Löslichkeit der Orthohydroxydpräparate ist eher noch größer als früher beschrieben. 0.1-proz. Salzsäure löst bei Zimmertemperatur in den angegebenen Grenzen, beim Kochen meist schon in wenigen Sekunden. Auch jahrelang aufbewahrte Präparate waren noch in 30—50 Sek. in heißer 0.1-proz. Salzsäure klar löslich. Ebenso genügt schon 0.1-proz. Natronlauge zur raschen Auflösung in der Wärme.

Eine regelmäßige Anordnung der Moleküle ist nicht vorhanden. Mit Röntgenstrahlen gibt das Orthohydroxyd keine Interferenzen, auch nicht nach 5 Monate langer Alterung. Präparate, die schwache Interferenzen zeigen, besitzen nicht mehr die Löslichkeit des Orthohydroxyds.

Zur Unterscheidung der Alterungsstufe hatten Willstätter, Kraut und Erbacher die Behandlung mit 10-proz. heißem Ammoniak als besonders geeignet befunden. Bei den C_α -Präparaten vermindert sich dadurch der Wassergehalt nicht, sie nehmen aber grobpulvrige Beschaffenheit an. Ebenso verhalten sich die C_γ -Präparate. Auf der C_β -Stufe dagegen behalten die Präparate ihre feine Verteilung, verlieren aber Wasser, und zwar bis zur Hälfte ihres Gehaltes. Sie gehen dabei in Polyhydroxyd A über. Da nach dem Behandeln mit heißem Ammoniak alle Präparate Röntgeninterferenzen geben, die auf eine regelmäßige Anordnung der Teilchen hinweisen, bezeichnen wir dieses Verfahren, von dem wir häufig Gebrauch machen, als Mineralisierung.

Führt man die Mineralisierung mit Zwischenstufen der Umwandlung von C_α in C_β und C_γ durch, so geht ein Teil in das wasserarme Polyhydroxyd über, ein anderer in die grobpulvrige Verbindung von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Man findet daher in allen Fällen eine Verminderung des Wassergehalts, aber manchmal eine sehr geringe, je nachdem, wie viel C_α und C_γ einerseits und wieviel C_β andererseits in den Präparaten enthalten ist. Auch ist das Ergebnis in diesen Zwischenstufen etwas wechselnd, da, wie später erörtert, der Zusatz von Ammoniak die Umwandlung beschleunigt. Ganz geringe Unterschiede in der Art des Vermischens mit Ammoniak oder auch im Verlauf der Erwärmung auf 100° können daher merkliche Unterschiede in der Zusammensetzung des Endproduktes hervorrufen.

Röntgenographische Untersuchung der Präparate.

Für die Aufklärung des Aluminiumorthohydroxyds selbst konnte die Röntgenuntersuchung keinen Beitrag liefern, da alle C_α -Präparate völlig amorph sind. Es stellte sich aber heraus, daß jede chemisch nachweisbare Umwandlung zugleich mit einer durch Röntgenstrahlen erkennbaren Strukturänderung verbunden ist.

Um einen Überblick über die Gitterstrukturen und die bei Alterungsvorgängen auftretenden Gitteränderungen zu erhalten, wurden daher zahlreiche Präparate verschiedener Darstellung nach verschiedenen Alterungszeiten röntgenographisch untersucht.

Sämtliche Röntgenaufnahmen wurden mit Chromstrahlung nach dem Debye-Scherrer-Verfahren hergestellt. Das zu untersuchende Pulver wurde auf dünnen Glasstäbchen von etwa 0.2 mm Durchmesser, die zuvor mit einer dünnen Leimschicht versehen waren, gleichmäßig aufgebracht. Der Kameraradius betrug 57.3 mm. Bei Spannungen von 35 kV und Röhrenstromstärken von 15 mA betrug die normale Belichtungszeit 8 Stunden. Bei einigen Präparaten wurde jedoch die Belichtungszeit bis auf 24 Stdn. erhöht, um auch sehr schwache Röntgeninterferenzen noch feststellen zu können. Um sicher zu gehen, daß durch die mit Leim bestrichenen Glasstäbchen keine zusätzlichen Röntgeninterferenzen auftraten, wurde eine Leeraufnahme mit 24-stdg. Belichtungszeit hergestellt, auf der außer der durch Streustrahlung hervorgerufenen allgemeinen Schwärzung Röntgeninterferenzen nicht zu erkennen waren. Die Aufnahmen wurden auf einem Abbéschen Komparator genau vermessen, die Winkelwerte auf unendlich dünne Stäbchen korrigiert. In Tafel 1 sind die beobachteten Röntgeninterferenzen, die geschätzten Linien-Intensitäten, die zugehörigen $\sin^2 \varphi$ -Werte und die Strahlungsart angegeben.

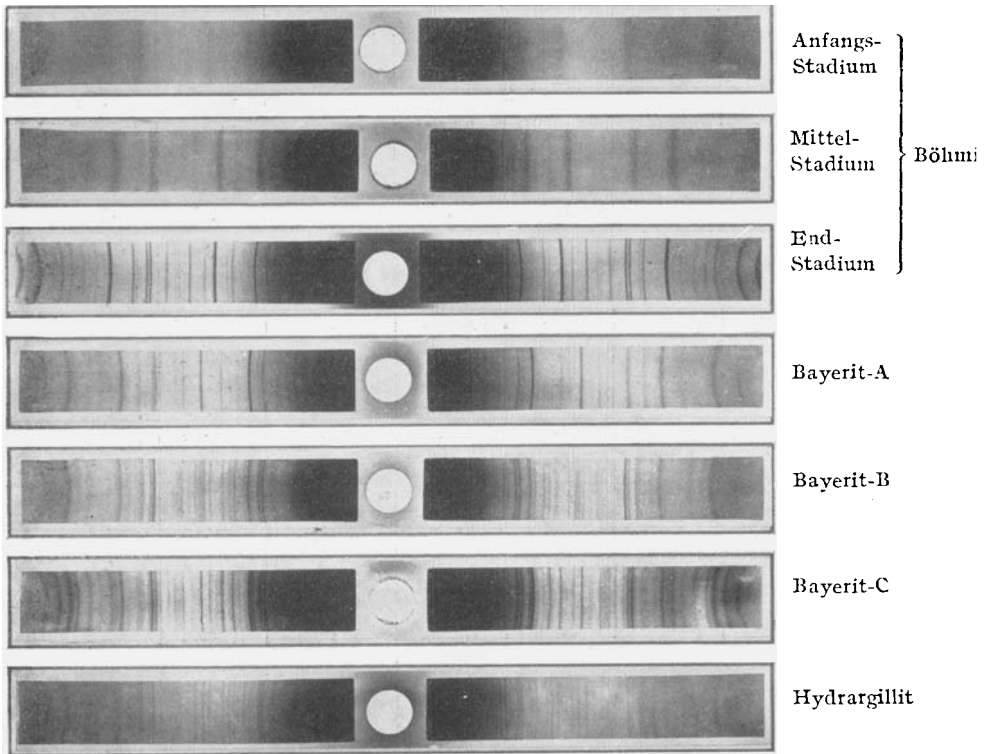
Tafel I.
Röntgeninterferenzen von:

| φ in Grad | Intensität geschätzt | $\sin^2 \varphi$ | Strahlung | φ in Grad | Intensität geschätzt | $\sin^2 \varphi$ | Strahlung |
|----------------------|-------------------------|------------------|------------------|----------------------|-------------------------|------------------|------------------|
| Böhmit | | | | | | | |
| 9.85 | ss | 0.0293 | β | 46.74 | ss | 0.5304 | β |
| 10.90 | m | 0.0357 | α | 48.77 | m | 0.5656 | α |
| 19.34 | s | 0.1097 | β | 52.32 | st | 0.6264 | α |
| 21.31 | st | 0.1320 | α | 53.06 | s | 0.6385 | β |
| 26.50 | sm | 0.1991 | β | 53.19 | m | 0.6410 | α |
| 29.32 | mst | 0.2397 | α | 54.41 | sss | 0.6612 | α |
| 32.01 | ss | 0.2897 | β | 55.32 | s | 0.6762 | α |
| 34.26 | sm | 0.3169 | β | 56.14 | m | 0.6896 | α |
| 34.42 | s | 0.3194 | β | 61.18 | st | 0.7696 | α |
| 35.47 | s | 0.3367 | α | 61.42 | m | 0.7712 | α |
| 36.12 | ss | 0.3475 | β | 62.57 | s | 0.7878 | β |
| 38.12 | st | 0.3811 | α | 64.23 | sm | 0.8109 | $\alpha + \beta$ |
| 38.50 | st | 0.3875 | α | 67.24 | m | 0.8503 | α |
| 38.92 | ss | 0.3947 | β | 69.79 | sm | 0.8806 | α |
| 40.53 | sm | 0.4223 | α | 71.83 | m | 0.9028 | α |
| 43.33 | ss | 0.4709 | β | 76.92 | sst | 0.9488 | α |
| 43.76 | m | 0.4784 | α | 77.29 | m | 0.9516 | α |
| 46.12 | s | 0.5195 | β | 81.11 | m | 0.9761 | α |
| Bayerit-A | | | | | | | |
| 12.45 | s | 0.0465 | β | 41.86 | st | 0.4453 | α |
| 12.77 | sm | 0.0489 | β | 44.29 | ss | 0.4877 | α |
| 13.67 | s | 0.0559 | α | 45.89 | m | 0.5155 | α |
| 14.08 | mst | 0.0592 | α | 47.66 | s | 0.5463 | α |
| 14.81 | s | 0.0653 | α | 51.97 | m | 0.6204 | α |
| 15.26 | m | 0.0693 | α | 52.62 | s | 0.6315 | α |
| 19.01 | ss | 0.1061 | β | 55.53 | s | 0.6797 | α |
| 21.03 | m | 0.1287 | α | 56.14 | ss | 0.6895 | α |
| 25.13 | ss | 0.1803 | α | 58.19 | ss | 0.7222 | α |
| 28.05 | m | 0.2211 | β | 59.49 | mst | 0.7422 | α |
| 29.09 | s | 0.2364 | α | 64.11 | ss | 0.8093 | α |
| 31.13 | sst | 0.2673 | α | 66.37 | ss | 0.8393 | α |
| 32.15 | ss | 0.2832 | α | 69.73 | ss | 0.8799 | α |
| 33.56 | ss | 0.3055 | β | 71.14 | m | 0.8955 | α |
| 35.46 | s | 0.3366 | α | 76.49 | s | 0.9454 | α |
| 37.39 | m | 0.3687 | $\alpha + \beta$ | 78.39 | ss | 0.9595 | α |
| Bayerit-B | | | | | | | |
| 12.48 | st | 0.0467 | β | 31.04 | mst | 0.2659 | α |
| 13.30 | s | 0.0529 | β | 32.02 | s | 0.2812 | α |
| 13.76 | st | 0.0566 | α | 34.10 | m | 0.3143 | α |
| 14.76 | s | 0.0649 | α | 35.20 | sm | 0.3323 | α |
| 15.26 | st | 0.0693 | α | 36.70 | sm | 0.3570 | α |
| 21.01 | m | 0.1285 | β | 39.55 | sm | 0.4054 | α |
| 25.14 | s | 0.1804 | α | 41.01 | m | 0.4305 | α |
| 25.96 | s | 0.1917 | β | 41.80 | sm | 0.4443 | α |
| 27.82 | inst | 0.2178 | α | 42.94 | s | 0.4641 | α |
| 28.75 | mst | 0.2313 | α | 43.78 | ss | 0.4788 | α |

Tafel 1 (Fortsetzung)

| φ in Grad | Intensität geschätzt | $\sin^2 \varphi$ | Strahlung | φ in Grad | Intensität geschätzt | $\sin^2 \varphi$ | Strahlung |
|-------------------------|-------------------------|------------------|------------------|----------------------|-------------------------|------------------|-----------|
| Bayerit-B (Fortsetzung) | | | | | | | |
| 44.49 | ss | 0.4910 | α | 59.56 | m | 0.7433 | α |
| 45.83 | s | 0.5145 | β | 62.70 | ss | 0.7896 | α |
| 46.95 | ss | 0.5339 | α | 66.31 | s | 0.8386 | α |
| 47.90 | ss | 0.5505 | α | 69.22 | ss | 0.8742 | α |
| 51.99 | st | 0.6209 | α | 70.98 | m | 0.8938 | α |
| 52.82 | m | 0.6348 | α | 72.73 | ss | 0.9119 | α |
| 54.43 | m | 0.6617 | α | 74.08 | ss | 0.9248 | α |
| 56.33 | s | 0.6926 | α | 76.59 | ss | 0.9462 | α |
| 57.54 | s | 0.7119 | α | | | | |
| Bayerit C | | | | | | | |
| 13.99 | sst | 0.0584 | α | 41.83 | mst | 0.4447 | α |
| 15.38 | st | 0.0703 | α | 45.88 | s | 0.5153 | α |
| 16.01 | s | 0.0761 | α | 47.56 | s | 0.5446 | α |
| 18.53 | ss | 0.1010 | α | 49.20 | s | 0.5731 | α |
| 21.09 | sm | 0.1295 | α | 50.97 | sm | 0.6035 | α |
| 25.09 | ss | 0.1798 | α | 51.41 | m | 0.6110 | α |
| 25.96 | s | 0.1916 | β | 52.84 | st | 0.6351 | α |
| 27.56 | s | 0.2140 | β | 53.45 | ss | 0.6454 | α |
| 28.04 | s | 0.2210 | β | 54.96 | ss | 0.6704 | α |
| 28.68 | m | 0.2303 | α | 55.69 | ss | 0.6823 | α |
| 30.43 | m | 0.2565 | α | 57.95 | ss | 0.7184 | α |
| 31.15 | sst | 0.2676 | α | 59.45 | mst | 0.7416 | α |
| 33.43 | ss | 0.3036 | β | 61.74 | sm | 0.7758 | α |
| 34.08 | ss | 0.3140 | α | 63.86 | ss | 0.8060 | α |
| 34.76 | mst | 0.3251 | α | 66.53 | s | 0.8413 | α |
| 37.20 | mst | 0.3655 | α | 69.29 | sm | 0.8749 | α |
| 39.51 | ss | 0.4048 | α | 70.91 | mst | 0.8930 | α |
| 40.05 | s | 0.4141 | α | 73.32 | m | 0.9176 | α |
| 40.97 | ss | 0.4299 | α | 76.40 | m | 0.9447 | α |
| Hydrargillit | | | | | | | |
| 12.46 | m | 0.0466 | β | 40.90 | m | 0.4287 | α |
| 13.70 | st | 0.0561 | α | 42.70 | m | 0.4598 | α |
| 15.22 | m | 0.0689 | α | 43.93 | ss | 0.4813 | α |
| 20.31 | s | 0.1205 | α | 45.64 | s | 0.5112 | β |
| 21.08 | s | 0.1293 | α | 49.85 | ss | 0.5842 | β |
| 25.15 | s | 0.1806 | β | 51.85 | mst | 0.6185 | α |
| 25.90 | ss | 0.1908 | β | 52.68 | sm | 0.6323 | α |
| 27.83 | m | 0.2159 | α | 54.47 | m | 0.6624 | α |
| 28.66 | m | 0.2300 | α | 54.93 | s | 0.6699 | α |
| 30.01 | sss | 0.2502 | α | 56.11 | ss | 0.6891 | β |
| 30.73 | sm | 0.2610 | $\alpha + \beta$ | 57.21 | s | 0.7067 | α |
| 31.85 | sm | 0.2785 | $\alpha + \beta$ | 59.47 | ss | 0.7420 | β |
| 32.87 | ss | 0.2946 | α | 60.22 | ss | 0.7533 | α |
| 34.16 | sm | 0.3152 | α | 65.73 | ss | 0.8311 | α |
| 35.09 | sm | 0.3305 | α | 66.98 | ss | 0.8471 | α |
| 35.42 | ss | 0.3359 | β | 68.23 | ss | 0.8625 | α |
| 36.58 | m | 0.3384 | α | 71.08 | mst | 0.8959 | α |
| 38.04 | ss | 0.3796 | β | 73.74 | ss | 0.9216 | α |
| 39.58 | m | 0.4060 | α | 76.29 | ss | 0.9438 | α |

Außer den bereits von R. Fricke⁷⁾ an Aluminiumhydroxyden beobachteten Strukturen Böhmit, Bayerit A, Bayerit B und Hydrargillit wurde noch eine von uns mit Bayerit C bezeichnete Strukturform ermittelt. Sie ist durch einige neu auftretende charakteristische Röntgeninterferenzen



Abbild. Strukturtyp.

kenntlich, unterscheidet sich aber im allgemeinen wenig von Bayerit A bzw. Bayerit B. Die Lage und Intensität dieser Interferenzen sind aus Tafel 1 ersichtlich.

In der Abbildung sind die für die einzelnen Strukturtypen kennzeichnenden Röntgenaufnahmen wiedergegeben. Vom Böhmit sind drei Stadien besonders ausgewählt, das Anfangsstadium mit außerordentlich schwachen und stark verbreiterten Röntgeninterferenzen, die auf sehr kleine Teilchengrößen hinweisen, dann ein Mittelstadium, gekennzeichnet durch stärker hervortretende Interferenzlinien und schließlich das durch sehr deutliche und scharf ausgeprägte Interferenzlinien bestimmte Endstadium. Die Strukturen des Bayerits A, B und C sind stets durch sehr scharfe Interferenzlinien kenntlich, auch wenn nur wenige Linien beobachtet wurden. Zum Vergleich ist als Endglied noch Hydrargillit (Mineral unbekannter Herkunft aus der

⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **175**, 249 [1928]; **179**, 287 [1929].

Sammlung des Chemischen Instituts der Universität Münster) wiedergegeben. Letztere Struktur wurde in den Präparaten jedoch nicht beobachtet. Immerhin scheinen die Bayeritstrukturen mit dem Hydrargillit nahe verwandt zu sein. R. Fricke⁸⁾ weist darauf hin, daß die Bestimmung der Gitterstrukturen aus verschiedenen Gründen noch nicht den wünschenswerten Erfolg erzielen konnte. Auch uns gelang es infolge des Fehlens von Einkristallen nicht, die vorliegenden Strukturen zu ermitteln. Zwar konnte S. Goldsztaub⁹⁾ nach dem Vorbild des Lepidokrokit (FeOOH) die Struktur von Böhmit berechnen. Danach kristallisiert der Böhmit rhombisch mit den Achsen $a = 3.78$, $b = 11.8$, $c = 2.85 \times 10^{-8}$ cm. Es gelang uns jedoch nicht, auf dieser Grundlage eine befriedigende Übereinstimmung und vollständige Indizierung der beobachteten Interferenzen zu erzielen.

Die Struktur des Hydrargillits wurde von H. D. Megaw¹⁰⁾ genau ermittelt. Danach kristallisiert letzterer monoklin mit $a = 8.623_6$, $b = 5.060_2$, $c = 9.69_9 \times 10^{-8}$ cm, $\beta = 85^\circ 26'$. Auch hier führten Versuche, eine vollständige Indizierung der beobachteten Interferenzlinien durchzuführen, noch nicht zu restloser Übereinstimmung. Die Rechnungen werden fortgesetzt. Über das Ergebnis wird an anderer Stelle berichtet werden.

Aus diesen Strukturbestimmungen geht jedoch hervor, daß die Gitter aus Metall- und OH-Ionen bzw. Metall-Sauerstoff-Metall-Brücken aufgebaut sind. Die Art der Wasserbindung bei Böhmit und Hydrargillit dürfte danach nur in Form von OH-Ionen möglich sein. Beide Gitter sind ausgesprochene Schichtengitter. Wenn auch die Strukturen von Bayerit A, B und C noch nicht bestimmt sind, so läßt sich doch aus den Röntgenaufnahmen eine klare Übersicht über den Vorgang der Alterung der Aluminiumhydroxyde gewinnen. In Tafel 2 sind die untersuchten Präparate und die zugehörigen Strukturtypen dargestellt.

Die Zwischenstufe der Alterung des Orthohydroxyds: Dialuminiumhydroxyd C_β .

Bei der Darstellung des Orthohydroxyds nach dem früheren Verfahren der Fällung mit einem geringen Ammoniaküberschuß und bei Gegenwart von Ammoniumsulfat lassen sich deutlich zwei Stufen der Alterung unterscheiden: 1) die mit einer Abnahme des Wassergehalts in wenigen Stunden einhergehende Bildung des β -Hydroxyds, dessen Auflösung in 0.1-proz. heißer Salzsäure mindestens $\frac{1}{4}$ Stde. erfordert, und das von heißem Ammoniak in Polyhydroxyd A verwandelt wird (Mineralisierung), 2) der langsame Übergang des β -Hydroxyds in die wasserreichere C_γ -Form, dessen Wassergehalt durch heißes Ammoniak nicht mehr verändert wird.

Über diese Alterungsvorgänge geben die Röntgenaufnahmen in Verbindung mit den chemischen Analysen erschöpfend Auskunft. Das Orthohydroxyd selbst gibt, wie erwähnt, keine Interferenzen. Während der Alterung erhalten wir bis zum Tiefpunkt des Wassergehalts stets das Böhmitgitter. In der Tafel 2 sind die Präparate nach zunehmender Schärfe der Interferenzen angeordnet. Bei den obersten Präparaten der Böhmitreihe sind die Böhmitlinien eben erkennbar. Polyaluminiumhydroxyd A, das im unteren Drittel steht, besitzt sehr deutliche und scharfe Böhmitlinien. Ganz unten steht

⁸⁾ Handb. d. Allg. Chem. **9**, Abschn. 62.

⁹⁾ Bull. Soc. franc. Minéral. **59**, 348 [1936].

¹⁰⁾ Ztschr. Kristallogr. **87**, 185 [1934].

Tafel 2.
Übersicht über die untersuchten Präparate und die zugehörigen Strukturtypen

| Präparat | Darstellung*) | Zeit nach der Darstellung | Nachbehandlung | Wassergehalt in % | Strukturtypus | Bemerkungen |
|----------|--|--|--|-------------------|--------------------------|--|
| C 23 | Altes C _α -Verfahren | 2 Stdn. | — | — | Ohne Strukturkennzeichen | Auf der Zentrifuge ausgewaschen Nicht sulfatfrei Nicht ganz sulfatfrei |
| C 37 | Bei Zimmertemp. dargestellt, 11 % NH ₃ -Überschuß | 6 Stdn. | — | 55.7 | | |
| C 105 | Mit 92 % d. ber. Ammoniak gefällt | 3 Stdn. 3 Tage 24 Tage 106 Tage 30 Tage 29 Tage | Unter Wasser aufbewahrt wiederholt gewaschen | — | | |
| C 112 | Wie C 105 | 5 Stdn. | — | — | Ohne Strukturkennzeichen | Nicht sulfatfrei Nicht sulfatfrei |
| C 115 | Wie C 105 | 1 Monat | — | — | | |
| C 123 | Mit 97 % d. ber. Ammoniak bei Zimmertemp. gefällt | 2 Monate | — | — | Ohne Strukturkennzeichen | Nicht sulfatfrei Nicht sulfatfrei |
| C 124 | Neues C _α -Verfahren | 1 3/4 Stdn. | — | — | | |
| C 21 | Altes C _α -Verfahren | 54 Tage | — | 36.2 | Ohne Strukturkennzeichen | Nicht sulfatfrei Nicht sulfatfrei |
| C 105 | Mit 92 % d. ber. NH ₃ -Menge gef. | 3 Tage | — | — | | |
| C 31 | Neues C _γ -Verfahren | 1 Tag | — | — | Ohne Strukturkennzeichen | Nicht sulfatfrei Nicht sulfatfrei |
| C 38 | Neues C _γ -Verfahren | 2 Tage | — | — | | |
| C 27 | Mit 25 % NH ₃ -Überschuß bei 60° gefällt | 2 1/8 Stdn. | — | 43.7 | Ohne Strukturkennzeichen | Nicht sulfatfrei Nicht sulfatfrei |
| B 25 | B-Verfahren | 1 3/4 Stdn. | — | — | | |
| C 22 | Altes C _α -Verfahren | 5 Stdn. | — | 48.6 | Ohne Strukturkennzeichen | Nicht sulfatfrei Nicht sulfatfrei |
| C 21 | Altes C _γ -Verfahren | 2 Monate | — | — | | |
| C 23 | Altes C _α -Verfahren | 5 Stdn. | 5 Stdn. auf 360° erhitzt | 43.0 | Ohne Strukturkennzeichen | Nicht sulfatfrei Nicht sulfatfrei |
| C 23 | Altes C _α -Verfahren | 2 Monate | Mit verd. HCl peptisiert, Peptisat | 52.5 | | |
| A | A-Verfahren | — | — | — | Ohne Strukturkennzeichen | Nicht sulfatfrei Nicht sulfatfrei |
| C 24 | Mit 25 % NH ₃ -Überschuß bei 60° gefällt | — | Mit 10-proz. NH ₃ 2 Tage gekocht | 24.3 | | |
| C 24 | Mit 25 % NH ₃ -Überschuß bei 60° gefällt | — | — | 25.4 | Böhmit | Schärfe der Böhmitferenzen |

| | | | Zunehmende | |
|---------------|--|---|------------|---|
| B 25 | B-Verfahren | 2 1/3 Stdn. nach d. Darst. mit 10-proz. NH ₃ 2 Tage gekocht | 23.3 | |
| C 11 | Altes C _γ -Verfahren | 2 3/4 Stdn. nach d. Darst. mit 10-proz. NH ₃ 2 Tage gekocht | 24.3 | |
| Meta-hydroxyd | Meta-Verfahren | — | 19.1 | |
| C 20 | Altes C _α -Verfahren | Von 2 3/4 Stdn. nach d. Darst. 2 Tage m. 10-proz. NH ₃ gekocht | 25.3 | Scharfe Böhmitinterferenzen, eben erkennbare Bayerit-A-Linien |
| C 27 | Mit 25% NH ₃ -Überschuß bei 60° gefällt | Mit verd. HCl peptisiert, Peptisat | 49.4 | |
| C 20 | Altes C _α -Verfahren | 7 Tage | 39.8 | |
| B 25 | B-Verfahren | 3 Tage | 41.9 | Böhmit + Bayerit, Überwiegen der Böhmitlinien |
| C 20 | Altes C _α -Verfahren | 2 3/4 Stdn. | 40.8 | |
| C 27 | Mit 25% NH ₃ -Überschuß bei 60° gefällt | 1 Tag | 45.2 | |
| B 25 | B-Verfahren | 2 Tage | 47.4 | |
| C 10 | Altes C _γ -Verfahren | 7 Tage | 37.2 | |
| B 25 | B-Verfahren | 2 Tage | 50.1 | |
| C 20 | Altes C _α -Verfahren | 10 Tage | 40.8 | |
| C 23 | Altes C _α -Verfahren | 3 Tage | 42.0 | |
| | | 7 Tage | 43.8 | |
| | | 2 Monate | | |

*) Wir unterscheiden: Altes C_α-Verfahren nach R. Willstätter, H. Kraut u. O. Erbacher, B. 58, 2448 [1925];

Neues C_α-Verfahren auf S. 1359 dieser Abhandlung;

Altes C_γ-Verfahren nach R. Willstätter u. H. Kraut, B. 56, 1117 [1923];

Neues C_γ-Verfahren = Bayerit-Gel-Verfahren auf S. 1373 dieser Abhandlung;

B-Verfahren nach H. Kraut u. H. Humme, B. 64, 1697 [1931];

A-Verfahren nach R. Willstätter u. H. Kraut, B. 57, 1082 [1924];

Meta-Verfahren nach R. Willstätter, H. Kraut u. O. Erbacher, B. 58, 2458 [1925].

| Präparat | Darstellung*) | Zeit nach der Darstellung | Nachbehandlung | Wassergehalt in % | Strukturtypus | Bemerkungen |
|----------|--|--------------------------------------|---|-------------------|--|---|
| B 25 | B-Verfahren | 4 Tage | — | 44.1 | Scharfe Bayerit-Interferenzen, Böhmitinien eben erkennbar | Nach weiterem Steigen d. Wassergeh. sind d. Böhmitinien fast verschwunden |
| C 20 | Altes C _a -Verfahren | 41 Tage | — | 46.5 | | |
| C 18 | Altes C _γ -Verfahren | 2 ³ / ₄ Monate | — | 50.3 | Zunehmende Intensität der Bayerit-Interferenzen Bayerit-A | |
| C 37 | Neues C _γ -Verfahren | 1 Tag | Unter 10-proz. NH ₃ aufbewahrt | 51.6 | | |
| | | 2 Tage | Desgl. | 52.9 | | |
| | | 3 Tage | Desgl. | 51.7 | | |
| C 20 | Altes C _a -Verfahren | 7 Tage | Mit verd. HCl peptisiert, Restkörper | 55.0 | Bayerit A + B | |
| | | 9 Tage | Unter ganz verdünnt. NH ₃ aufbewahrt | 35.1 | | |
| C 10 | Altes C _γ -Verfahren | 16 Tage | Desgl. | 45.3 | Bayerit A + B | |
| | | 10 Tage | 2 Tage mit 10-proz. NH ₃ gekocht, mit HCl peptisiert, Restkörper | — | | |
| C 24 | Mit 25% NH ₃ -Überschuß bei 60° gefällt | 15 Tage | Unter verd. NH ₃ aufbewahrt | 40.1 | Bayerit B | |
| C 5 | Altes C _a -Verfahren | 20 Monate | — | 44.5 | | |
| C 20 | Altes C _a -Verfahren | 41 Tage | 2 Tage mit 10-proz. NH ₃ gekocht | 49.9 | Bayerit B | |
| | | 2 Tage | Desgl. | 44.9 | | |
| B 25 | B-Verfahren | 3 Tage | Desgl. | 47.6 | der Bayerit C | |
| | | 4 Tage | Desgl. | 46.5 | | |
| | | 10 Tage | Desgl. | 51.0 | | |
| | | 10 Tage | Davon 8 Tage unter 10-proz. NH ₃ aufbewahrt | 49.6 | | |

| C 24 | Mit 25% NH ₃ -Überschuß bei 60° gefällt | 5 Tage 15 Tage | Dann 5 Tage unter 10-proz. NH ₃ aufbewahrt Desgl. | 53.7 55.6* | } Bayerit C Zunehmende Intensität Interferenzen | | |
|-------|--|-------------------|--|---------------|---|--|--|
| C 31 | Neues C _γ -Verfahren | | 4 Tage unter 10-proz. NH ₃ aufbewahrt | 52.1 | | | |
| C 105 | Mit 92% d. ber. NH ₃ gefällt | | 106 Tage unter 10-proz. NH ₃ aufbewahrt | — | | | |
| C 11 | Altes C _γ -Verfahren | — | 11 Tage unter 10-proz. NH ₃ aufbewahrt | 52.8 47.8 | } Bayerit A + C | | |
| B 25 | B-Verfahren | 10 Tage | Dann 4 Tage unter 10-proz. NH ₃ aufbewahrt | 54.3 | | | |
| C 28 | Altes C _γ -Verfahren | 4 Tage | Dann unter 10-proz. NH ₃ aufbewahrt | 52.0 | } Bayerit A + B + C | | |
| C 27 | Mit 25% NH ₃ -Überschuß bei 60° gefällt | 1 Tag | Unter ganz verdünnt. NH ₃ aufbewahrt | 43.4 | | | |
| C 10 | Altes C _γ -Verfahren | 6 1/2 Monate | 2 Tage mit 10-proz. NH ₃ gekocht | 47.1 | } Bayerit B + C | | |
| C 20 | Altes C _α -Verfahren | 2 Tage | 2 Tage mit 10-proz. NH ₃ gekocht | 45.4 | | | |
| C 20 | Altes C _α -Verfahren | 7 Tage | 2 Tage mit 10-proz. NH ₃ gekocht | 49.5 | } Bayerit B + C | | |
| | | 16 Tage | Desgl. | 50.8 | | | |
| | | 41 Tage | 2 Tage mit 10-proz. NH ₃ gekocht, dann 4 Tage unter 10-proz. NH ₃ aufbewahrt | | | | |

*) Wir unterscheiden: Altes C_α-Verfahren nach R. Willstätter, H. Kraut u. O. Erbacher, B. 58, 2448 [1925].

Neues C_α-Verfahren auf S. 1359 dieser Abhandlung;

Altes C_γ-Verfahren nach R. Willstätter u. H. Kraut, B. 56, 1117 [1923];

Neues C_γ-Verfahren = Bayerit-Gel-Verfahren auf S. 1373 dieser Abhandlung;

B-Verfahren nach H. Kraut u. H. Humme, B. 64, 1697 [1931];

A-Verfahren nach R. Willstätter u. H. Kraut, B. 57, 1082 [1924].

Meta-Verfahren nach R. Willstätter, H. Kraut u. O. Erbacher, B. 58, 2458 [1925].

mit den schärfsten Böhmitlinien ein im Autoklaven dargestelltes Metaaluminiumhydroxyd¹¹⁾. Bei den C_a-Präparaten wechselt die Zeit bis zum Auftreten der Böhmitlinien und die Schärfe der Linien mit der Darstellung, insbesondere mit der Konzentration des Ammoniaks, die nach der Darstellung in den Suspensionen herrscht. Präparat C₂₃, das nach der Vorschrift von Willstätter, Kraut und Erbacher mit ganz geringem Ammoniaküberschuß gefällt war, gab nach 2 Stdn. noch keine Interferenzen, Präparat C₂₂, das mit 11% Ammoniaküberschuß gefällt war, zeigte schon nach 1³/₄ Stdn. deutliche Böhmitlinien. Die mit großem Ammoniaküberschuß (25%) und ohne Zusatz von Ammoniumsulfat gefällten Präparate C₂₇ und C₃₁ wurden auf einer großen Nutsche mit größter Beschleunigung ausgewaschen, so daß sie schon nach 1 Stde. sulfatfrei waren. Das Präparat C₂₇ lieferte nach 2 Tagen nur sehr verwaschene, C₃₁ nach 3 Tagen erst nach 24-stdg. Belichtung sehr schwache Böhmitlinien. Auch die nach unserer neuen Vorschrift dargestellten Aluminiumorthohydroxydpräparate gehen denselben Weg der Alterung, wenn sie in schwach alkalischem Medium aufbewahrt werden. So wurde Präparat C₃₈ nach der Darstellung auf p_H 8 gebracht. Es lieferte bereits nach einem Tag deutliche Böhmitlinien. blieb die Reaktion nach der Darstellung unter p_H 7, so waren auch nach Monaten noch keine Böhmitlinien zu erkennen (s. Präparat C₁₁₂, C₁₁₅, C₁₂₃, C₁₂₄). Nur Präparat C₁₀₅, bei dem ebenfalls das Sulfat nicht vollständig entfernt, die Reaktion also sauer geblieben war, zeigte bei einer einzigen der 5 Aufnahmen nach 54 Tagen einige schwache und verschwommene Böhmitlinien.

Bei weiterer Alterung treten neben den Böhmitlinien allmählich stärkere Bayeritlinien auf. Meist ist nach wenigen Tagen nur noch das Bayeritgitter erkennbar. Der Tiefpunkt des Wassergehalts liegt bei 35—42%. Dann steigt er langsam wieder an, um nach 2—3 Wochen 45—48% zu erreichen. Bei Präparat C₂₇ waren nach 3 Tagen Bayeritlinien neben denen des Böhmits erkennbar, nach 7 Tagen überwog das Bayeritgitter. C₂₀ zeigte schon nach 2³/₄ Stdn. Bayeritlinien neben den Böhmitlinien, nach 2 Tagen waren die Bayeritlinien deutlicher, noch mehr nach 7 Tagen. Aber auch nach 41 Tagen waren eben noch schwache Böhmitlinien zu erkennen. Es gibt aber auch Fälle, in denen schon nach wenigen Tagen nur noch die Bayerit-A-Linien vorhanden sind, z. B. bei C₃₇ nach 1—3 Tagen.

Die Mineralisierung führt bei frischen Präparaten meist zu reinem Böhmitgitter, so bei Präparat C₂₄ und C₁₁₁. Gelegentlich, so bei C₂₀ 2³/₄ Stdn. alt, treten doch schon schwache Bayeritlinien auf. In späteren Stadien der Umwandlung ergibt die Mineralisierung Mischungen von Bayerit A und B oder reine Bayerit-B-Linien. In einigen Fällen erhielten wir bei der Mineralisierung auch Mischung von Bayerit B und C oder von A, B, C.

Das bisher noch nicht bekannte Gitter des Bayerits C tritt dann auf, wenn die Alterung der C_a-Präparate unter Ammoniak stattfindet, s. Präparat C₂₄, C₃₁, C₁₀₅, C₁₁, C₂₈. Präparat C₂₇ war mit 25% Ammoniaküberschuß heiß gefällt und unter 10-proz. Ammoniak aufbewahrt worden. Es zeigte schon nach einem Tag sehr deutliche Bayerit-C- neben schwachen Bayerit-A-Linien. Das einzige Präparat, das neben anderen auch die Linien des Bayerits C zeigt, ohne unter Ammoniak gestanden zu haben, ist C₂₀. Die Bayerit-C-Linien traten aber erst nach der Mineralisierung auf, die eine nachträgliche Behandlung mit Ammoniak ist.

¹¹⁾ R. Willstätter, H. Kraut u. O. Erbacher, B. 58, 2458 [1925].

Ebenso wie es uns bei der Alterung von Dialuminiumhydroxyd gelang⁵⁾, durch Peptisation mit 0.1-proz. Salzsäure den noch vorhandenen Böhmit (Peptisat) von dem entstandenen Bayerit (Restkörper) zu trennen, so gelingt dies auch bei den Alterungsprodukten des nach unserer neuen Vorschrift hergestellten Aluminiumorthohydroxyds. Allerdings ist die Trennung nicht immer ganz vollständig. Bei Präparat C₂₃ lieferte das Peptisat nur die Böhmitlinien, der Restkörper neben starken Bayerit-A-Linien noch ganz schwache Böhmitlinien. Bei C₂₀ gab das Peptisat neben starken Böhmitlinien schwache Bayerit-A-Linien, der Restkörper die Linien von Bayerit A und B. Bei C₁₀ waren im Peptisat die Bayeritlinien noch deutlicher. Der Restkörper enthielt wieder nur Bayerit A und B.

Für die Erkennung der Vorgänge bei der Umwandlung von C_α in C_β und C_γ ist es entscheidend, daß der Tiefpunkt der beobachteten Wasserabspaltung bei 35% liegt, was einer Zusammensetzung von 2Al(OH)₃—1H₂O oder dem Dialuminiumhydroxyd entspricht. Das Dialuminiumhydroxyd besitzt nach der Untersuchung von H. Kraut und H. Humme das Gitter des Böhmits und geht beim Aufbewahren der Suspension unter Wasseraufnahme allmählich in den Bayerit von der Zusammensetzung Al₂O₃ + 3H₂O über.

Schon durch die röntgenographischen Untersuchungen von L. Havestadt und R. Fricke¹²⁾ und von R. Fricke und K. Meyring¹³⁾ ist bekannt, daß frisch gefällte Aluminiumhydroxydpräparate nach einiger Zeit die Interferenzlinien des Böhmits, dann die des Bayerits zeigen. Diese Angabe läßt sich nun mit dem Auftreten ganz bestimmter chemischer Verbindungen zwischen Aluminiumoxyd und Wasser in Zusammenhang bringen:

Beim Fällern von Aluminiumsulfat mit Ammoniak entsteht zuerst das Aluminiumorthohydroxyd Al(OH)₃. Es ist bei einem p_H unter 7.4 in wäßriger Suspension beständig und zeigt keine Neigung zur Krystallisation. Bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion ist es unbeständig und wandelt sich unter Abspaltung von 1 H₂O aus 2 Molekülen in das Dialuminiumhydroxyd mit dem Krystallgitter des Böhmits, das mit der früher beschriebenen Sorte C_β identisch ist. Das Dialuminiumhydroxyd geht unter Wasseraufnahme in das Trihydrat mit dem Gitter des Bayerits über.

Um die Übereinstimmung der Vorgänge bei der Alterung von C_β und von Dialuminiumhydroxyd zu zeigen, haben wir an einem nach Kraut und Humme dargestellten Dialuminiumhydroxyd nochmals die Alterung durch Aufnahme von Röntgeninterferenzen verfolgt. Das Präparat (B₂₅) zeigte 2½ Stdn. nach der Fällung gut ausgebildete Böhmitinterferenzen. Als es in diesem Zustand mineralisiert wurde, wurden die Linien schärfer, ohne daß irgendwelche Bayeritlinien da zukamen. Nach 1 Tag waren schon Bayerit-A-Linien neben denen des Böhmits erkennbar. Bis zum 4. Tag nahmen die Böhmitlinien an Deutlichkeit ab, die des Bayerits A zu. Nach 10 Tagen waren nur noch die Linien von A- und C-Bayerit vorhanden. Ein Teil des Präparats wurde am 2. Tag mit 10-proz. Ammoniak versetzt. Es zeigte am 10. Tag nur noch die Linien des Bayerits C. Ebenso besaßen alle Proben, die zwischen dem 2. und 10. Tag mineralisiert wurden, nur die Bayerit-C-Linien, und zwar um so deutlicher, je später die Mineralisierung vorgenommen wurde.

¹²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **188**, 378 [1930].

¹³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **214**, 269 [1933].

Die Umwandlung von C_α in C_β und C_γ erfolgt nicht immer mit gleicher Geschwindigkeit. Es ist möglich, daß schon ein Teil der Moleküle auf dem Weg vom Böhmit zum Bayerit sich befindet, wenn andere noch vom Orthohydroxyd zum Dialuminiumhydroxyd übergehen. Daher werden im Laufe der Alterung alle möglichen Wassergehalte zwischen 53% und 35% H_2O beobachtet.

Allerdings verschwindet auf dem Wege vom Dialuminiumhydroxyd zum Trihydrat das Böhmitgitter meist lange, bevor der Wassergehalt von 53% erreicht wird. Daraus geht aber nicht hervor, daß zu diesem Zeitpunkt der Böhmit schon völlig umgewandelt ist. Vielmehr überdeckt das Bayeritspektrum schon sehr bald das weniger ausgeprägte Böhmitspektrum. Wir vermischten ein Polyaluminiumhydroxyd A mit einem reinen Bayerit in verschiedenen Verhältnissen und fanden, daß schon eine Beimengung von 20% Bayerit die Interferenzlinien des Böhmits auf dem Film vollständig zum Verschwinden brachte. Eine Beimengung von 20% Bayerit zu Dialuminiumhydroxyd entspricht aber einem durchschnittlichen Wassergehalt von 39%.

Durch die Erkenntnis, daß die Verbindung C_β mit dem Dialuminiumhydroxyd identisch ist, wird die Vorschrift von Willstätter, Kraut und Erbacher zur Gewinnung von C_β überholt. Sie ist durch die Darstellung des Dialuminiumhydroxyds nach H. Kraut und H. Humme zu ersetzen, bei der ein einheitliches Präparat nach einer einfachen Methode gewonnen werden kann.

Die Entstehungsbedingungen des Dialuminiumhydroxyds lassen sich aber jetzt deutlicher erkennen. Es bildet sich weder aus Aluminiumorthohydroxyd (C_α), wenn dieses bei schwach saurer Reaktion gehalten wird, noch aus Aluminatlösung bei stark alkalischer Reaktion (Bayer-Verfahren). Zwischen diesen Grenzen kann sich das Dialuminiumhydroxyd bilden, am besten und vollständigsten bei der Fällung von Aluminiumsulfat mit einem großen Überschuß von 15-proz. Ammoniak. Schon die Verwendung von 20-proz. Ammoniak läßt eine Beimischung von Bayerit entstehen. Unsere frühere Annahme, daß zur Bildung einer Al-O-Al-Brücke weder die Base Aluminiumhydroxyd noch die Säure allein in stande seien, sondern daß hierfür sowohl Ionen der Base als auch der Säure vorhanden sein müssen, erhält dadurch eine neue Stütze.

Das Endprodukt der Alterung: Bayerit.

Die Röntgeninterferenzen und die chemische Analyse ergeben einwandfrei, daß das Endprodukt der Alterung von C_β Bayerit ist. Anfangs finden wir meist die Linien des Bayerits A, nach längerer Alterung die des Bayerits B. Der Übergang von C_β in Bayerit, der bei neutraler Reaktion wochen- oder monatelang dauert, wird durch alkalische Reaktion sehr beschleunigt, wobei sich hauptsächlich Bayerit C bildet. Am schnellsten trat die Umwandlung bei Präparat 27 ein, das schon nach 1-tägigem Stehenlassen unter Ammoniak nur noch Bayeritinterferenzen zeigte. Die Zusammensetzung entsprach mit 52% ebenfalls genau derjenigen des Bayerits. Ein nach der alten Vorschrift dargestelltes C_β -Präparat, das am 1. Tag nach der Darstellung die Böhmit-Interferenzlinien ergeben hatte, besaß nach 6 Wochen noch einen Wassergehalt von 46%. Ein Teil wurde nun 4 Tage unter 10-proz. Ammoniak aufbewahrt. Der Wassergehalt stieg auf 51% und betrug 14 Tage später

53.0%. Der unter Wasser verbliebene Rest hatte inzwischen seine Zusammensetzung nicht merklich geändert. Zur Darstellung der für Enzymadsorptionen viel verwendeten C_7 -Präparate ist es daher zweckmäßig, die Alterungszeit durch Ammoniakzusatz zu verkürzen. Die exakten Bedingungen, die für die Gewinnung von einheitlichem Orthohydroxyd oder Dialuminiumhydroxyd notwendig sind, brauchen nicht eingehalten zu werden. Man kann ohne Rücksicht auf die α - β -Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur und mit einem mäßigen Ammoniaküberschuß (z. B. 10%) fällen und nach vollzogener Fällung die Umwandlung in Bayerit durch Ammoniakzusatz beschleunigen.

Neue Darstellungsvorschrift für Bayeritgel (C_7).

250 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, gelöst in 500 ccm Wasser, werden auf einmal in eine Lösung von 85 g Ammoniak in 3 l Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eingegossen. $\frac{1}{4}$ Stde. wird lebhaft mechanisch gerührt. Dann wird die Mutterlauge auf 2 großen Nutschen (etwa 24 cm Durchmesser) über gehärtetem Filtrierpapier entfernt, wobei man aber nie vollständig zur Trockne absaugt, und 6 Stdn. nachgewaschen. $\frac{1}{2}$ Stde. nach Beginn des Auswaschens gießen wir auf jede Nutsche 40 ccm 20-proz. Ammoniak. Nach Beendigung des Waschens wird das Gel in eine Flasche gebracht und mit demselben Volumen 20-proz. Ammoniaks gründlich durchgeschüttelt. Man läßt bis zum 4. Tag stehen und wäscht dann das Präparat auf 2 Nutschen bis zum Verschwinden von Sulfat und Ammoniak, wozu ungefähr 50 l Wasser erforderlich sind.

Nach 4 Tagen war die Zusammensetzung von $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ und die vollständige Ausbildung des Bayeritgitters in allen Fällen erreicht. Die Präparate unterscheiden sich weder im Aussehen noch in der Löslichkeit von den früher beschriebenen C_7 -Präparaten.

189. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, VII. Mittel.*): Über die Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf den Licansäure-methylester.

[Aus d. Laborat. Dr. W. Treibs, Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 16. September 1942.)

In früheren Mitteilungen wurde an Hand physikalischer und chemischer Untersuchungsmethoden der grundsätzliche Unterschied im autoxydativen Verhalten des Eläostearinsäure-methylesters und der Methylester der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure dargetan. Die 3-fach konjugierten Doppelbindungen der Eläostearinsäure schaffen durch intermolekular wirksame Nebenvalenzkräfte eine Orientierung der Moleküle, die die sofortige Ausbildung zwischenmolekularer Peroxydbrücken bei der Einwirkung molekularen Sauerstoffs ermöglicht. Dagegen muß diese notwendige Voraussetzung der Molekülverdopplung, die gegenseitige Ausrichtung der Moleküle, bei den Estern der übrigen vorerwähnten Säuren erst durch die Überführung in die monomere Monoperoxydstufe geschaffen werden*). Die bedeutungsvollste

*) VI. Mittel.: B. 75, 1164 [1942].