

Koordinationsverbindungen von organischen Oxosubstanzen, 26. Mitt.:

Präparation und Eigenschaften der Aluminium—
Weinsäure-verbindungen

Von

Václav Frei

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Karlsuniversität, Prag

(Eingegangen am 12. Juli 1966)

Systematisch wurden, teils durch Eindampfen von Lösungen, teils durch fraktionierte Ausfällung mittels Alkanolen, Stoffe mit verschiedenen molaren Verhältnissen an Aluminium-, Tartrat- und kompensierenden Natrium- bzw. Sulfationen hergestellt. Das Verhalten bei der Herstellung, die chemischen Eigenschaften, die Röntgendiagramme, die Gewichts- und Differentialthermoanalyse¹⁷ sowie die Infrarot-Spektroskopie²³ zeigten, daß folgende Stoffe als chemische Individuen anzusehen sind (T^{4-} ist das vierbasische Anion der Weinsäure $C_4H_2O_6^{4-}$): $Al_2H_2T(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, $Al_2HT(SO_4)_{1,5} \cdot 6 H_2O$, $Al_2TSO_4 \cdot 6 H_2O$, $Al_4T_3 \cdot 12 H_2O$, $NaAlT \cdot 3 H_2O$, $AlH_3TSO_4 \cdot 3 H_2O$, $AlH_2T(SO_4)_{0,5} \cdot 3 H_2O$, $AlHT \cdot 3 H_2O$, $Na_2AlTOH \cdot 2 H_2O$, $Na_3AlT(OH)_2 \cdot 2 H_2O$, $NaAlH_4T_2 \cdot 3 H_2O$, $Na_2AlH_3T_2 \cdot 4 H_2O$, $Na_3AlH_2T_2 \cdot 4 H_2O$, $Na_4AlHT_2 \cdot 5 H_2O$, $Na_5AlT_2 \cdot 4 H_2O$.

A systematic preparation of compounds, containing varying molar ratios of aluminum, sodium, tartrate and sulfate was undertaken. The compounds were precipitated either by concentrating the corresponding solutions, or by fractional precipitation with alcohols. The chemical identity of the 15 compounds was confirmed by their chemical properties, X-ray diffraction, gravimetric analysis, and differential thermoanalysis as well as I.R. spectroscopy.

Die Existenz von Verbindungen der Weinsäure mit Aluminium ist schon seit Beginn des verflossenen Jahrhunderts bekannt^{1, 2}.

¹ *Beilsteins* Hb. org. Chem., Bd. 3 und Ergänzungsbände, Berlin 1921, Springer-Verlag.

² *Gmelins* Hb. anorg. Chemie, S.N. 35 B (Al), Berlin 1934, Verlag Chemie.

Alkalifreie Stoffe wurden durch Reaktion von Aluminiumhydroxid mit Weinsäure dargestellt, so die als kristallin bezeichneten^{3,4} Stoffe AlH_3T_2 und $\text{AlH}_3\text{T}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Aber schon *Pariselle*⁵ wies darauf hin, daß sich Aluminiumoxid in einer Weinsäurelösung schon bei einem Verhältnis von 1:1 auflöst und die glasähnliche, sehr leicht lösliche Substanz AlHT ergibt, weiters daß eventuell überschüssige Weinsäure nach Eindickung im Gemisch als ungebunden erscheint. Unsere Arbeit bestätigte dies und es hat den Anschein, daß die Gegenwart der Weinsäurekriställchen in dem Gemisch *Baudran*⁴ zu seiner Annahme führen konnte, er habe ein kristallinisches Individuum gefunden; schon 1905 machten *Rosenheim* und *Vogelsang*⁶ auf die mangelnde Reproduzierbarkeit der *Baudranschen* Arbeiten bei Aluminiumtartraten, aber auch bei anderen Metallen aufmerksam.

Aus einer Lösung von Aluminiumnitrat und Weinsäure, die nach einem Zusatz eines kleinen Ammoniaküberschusses mit Äthanol gefällt worden war, stellten *Hanuš* und *Quadrát*⁷ das Ammoniumsalz $\text{NH}_4\text{AlT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dar. In einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.G. (2, S. 520) wird angeführt, daß es beim Eindicken der Lösung dieses Stoffes zur Hydrolyse kommt und die Säure AlHT entsteht. *Cimblet* et al.⁸ erwähnen auch das Natriumsalz NaAlT , das durch Ansäuern von Lösungen des Na_2AlOHT entsteht; sie erhielten es aus Aluminiumsalzen und Natriumtartratlösung.

Man findet auch Angaben über Alkalisalze, die mehr als ein Tartrat auf ein Aluminium enthalten. So erhielt *Goldman*⁹ durch Auflösung von Aluminiumhydroxid in einer Lösung der zweifachen molaren Menge Kaliumhydrogentartrat und durch Eindampfen das $\text{K}_2\text{AlH}_3\text{T}_2$; in analoger Weise gewann er auch ein Ammoniumsalz. Bei einem mol. Verhältnis von 1:3 des Aluminiumhydroxids zum Hydrogentartrat erhielt man das als schwer löslich⁴ beschriebene $\text{K}_3\text{AlH}_6\text{T}_3$, das analoge Natriumsalz erwähnt *Yeu Ki Heng*¹⁰. Die Tritartratverbindung $\text{Na}_3\text{K}_3\text{AlH}_6\text{T}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ fanden *Wurtzschmidt* und *Mohr*¹¹ durch Eindampfen einer Lösung von Natriumaluminat, Natrium- und Kaliumcarbonat und Weinsäure; von *Goldman*⁹ wurde das Natriumsalz $\text{Na}_6\text{AlH}_6\text{T}_3$ durch Verdampfen einer Lösung von Aluminiumhydroxid in Natriumtartratlösung bis zur Trockene gewonnen. Die mehrkernigen Komplexe $\text{K}_6\text{Al}_4\text{O}_3\text{T}_3$ und $(\text{NH}_4)_6\text{Al}_4\text{O}_3\text{T}_3$ führt *Pavlinova*¹² an.

Wie wir aber sowohl in dieser Arbeit als auch bei anderen Elementen (B, Sb, Bi, Co, Zn)¹³ feststellten, entstehen Tritartrate nie in merklichem Ausmaße, weder im festen Zustand noch in einer Lösung. In den zitierten Studien, die sich nur auf die Analyse des Verdunstungsproduktes der

³ *F. Friedlaender*, F. P. 379547 (1907), s. 2.

⁴ *G. Baudran*, Ann. Chim. et Phys. **19**, 565 (1900).

⁵ *M. Pariselle*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **185**, 130 (1927); **197**, 1214 (1933).

⁶ *A. Rosenheim* und *W. Vogelsang*, Z. anorg. Chem. **48**, 206 (1905).

⁷ *J. Hanuš* und *O. Quadrát*, Z. anorg. Chem. **63**, 313 (1909).

⁸ *M. E. Cimblet*, *V. I. Derenovskij*, *N. C. Prosjanik*, Tr. Kievsk. in-ta inž. vodn. ch-va 1959, 159; Referat. Ž. chimija **1961**, 11 B 33.

⁹ *O. Goldman*, Biochem. Z. **133**, 465 (1922).

¹⁰ *Yeu Ki Heng*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **196**, 259 (1933); **200**, 2155 (1935).

¹¹ *O. Mohr* und *G. Wurtzschmidt*, D.R.P. 540326 (1930); s. 2.

¹² *A. V. Pavlinova*, J. obšč. chim. (USSR) **17**, 3 (1947).

Lösung stützen, handelt es sich augenscheinlich um Gemische von Verbindungen des Bitartrattyps und alkalischer Tartrate. Vom Typ $Al:T = 4:3$ fanden wir den hydratisierten Nichtelektrolyt Al_4T_3 , der aber unter Einwirkung von Alkalihydroxiden und sogar schon bei Erwärmung der Lösung bis zum Siedepunkt zerfällt.

Als einziges zumindest auf präparativem Wege nachgewiesenes Individuum kann die bereits erwähnte Verbindung $NH_4AlT \cdot H_2O$ angesehen werden, denn sie scheidet sich auch aus einer Lösung anderer Zusammensetzung⁷ ab. Von den Arbeiten⁸, die Na_2AlTOH und $NaAlT$ beschrieben, liegen uns keine ausführlicheren Mitteilungen vor, und *Pariselles*⁵ Betrachtungen über $AlHT$ zeigen zwar an, daß es sich wahrscheinlich um ein chemisches Individuum handelt, ein strikter Beweis wurde jedoch nicht erbracht. Aus unserer Arbeit erhellt hingegen, daß man es in derartigen Fällen mit chemischen Individuen zu tun hat. *Goldmans* Studie haben wir nicht reproduziert.

Chemikalien und Analysen-Methoden

Bei den Untersuchungen wurden p. a. reine bzw. reinste Chemikalien (Lachema) verwendet. Das Äthanol war mit 1% Benzin denaturiert; der Diäthyläther war pharmazeutisch rein.

Das Tartrat wurde manganometrisch bestimmt¹⁴. Wir bedienten uns der durch Kupferionen beschleunigten Oxydation in basischem Medium. Der Durchschnittsfehler der Bestimmung belief sich auf $\pm 0,3\%$.

Das Aluminium wurde komplexometrisch¹⁵ bestimmt, wobei der Überschuß an Komplexon III in der Pyridin enthaltenden Lösung mit Kupfersulfat unter Indikation mit Brenzcatechinviolett zurücktitriert wurde. Der Fehler betrug im Durchschnitt $\pm 0,2\%$.

Die Bestimmung des Na erfolgte als Sulfat aus der Lösung, aus der nach Mineralisierung mittels Schwefelsäure und H_2O_2 das Aluminium als Hydroxid¹⁶ gefällt war. Der Fehler machte durchschnittlich $\pm 0,3\%$ aus.

Das Sulfat bestimmten wir, wie üblich, als $BaSO_4$ aus Lösungen, deren pH durch Zusatz von HCl reguliert wurde, um ein Mitreißen von Aluminiumhydrolysenprodukten zu vermeiden.

Der Wassergehalt wurde zu einem Teil als Differenz auf 100% nach Bestimmung der übrigen Komponente ermittelt, zum andern Teil den thermogravimetrischen Kurven¹⁷ entnommen.

¹³ *J. Loub* und *V. Frei*, Chem. zvesti **16**, 802 (1962); *V. Frei* und *V. Čáslavská*, ibid. **29**, 1418 (1964); *V. Frei* und *J. Loub*, Z. physik. Chem. [Leipzig] **222**, 249 (1963); *A. Ustyanovičová* und *V. Frei*, J. neorg. chim. [USSR] **9**, 251 (1964); *V. Frei* und *A. Šolcová*, Coll. Czech. Chem. Comm. **30**, 961 (1965); *V. Frei*, ibid. **30**, 3034 (1965); *V. Frei*, et al., bisher nicht publizierte Resultate.

¹⁴ *V. Frei*, Čechosl. farmacie **11**, 397 (1962).

¹⁵ *R. Příbil*, Komplexony v chemické analýze, NČSAV, Praha 1957, S. 296.

¹⁶ *O. Tomáček*, Kvantitativní analýsa, St. zdrav. nakl., Praha 1954, S. 61, 91.

¹⁷ *V. Frei*, J. prakt. Chem. [4] **35**, 159 (1967).

Sofern auch Carbonat vertreten war, wurde es halbquantitativ bestimmt (durch den Gewichtsverlust beim Zersetzen des Präparates mit verd. HCl).

Die Debyeogramme der Präparate wurden mit einem Apparat „Mikrometa“ der Firma Chirana mit Kupfer- bzw. Kobaltanode ($K\alpha$ -Linie mit Nickel- bzw. Eisenfilter auf $K\alpha_1\alpha_2$ begrenzt) angefertigt. Die Präparate waren auf Stäben von 0,3—0,4 mm aufgeklebt. Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem Chirana Komparator visuell nach einer subjektiven Intensitätsskala 1—5 ausgewertet. Die sich beim Ablesen der Entfernungen in den Zwischenebenen ergebenden Fehler sind bei den Ergebnissen aufgeführt. Die Exposition dauerte 3—4 Stdn.

Präparativer Teil

Die erste Aufgabe war es, leicht zugängliche reine Aluminiumtartrate zu erhalten, die als Ausgangsstoffe für eine systematische Synthese dienen sollten, denn die Herstellung von Aluminiumtartraten aus einfachen Aluminiumsalzen und Alkali-Tartraten war — wie sich herausstellte — keineswegs leicht. Es entstehen nämlich fast immer leicht lösliche Stoffe, deren quantitative Trennung von den anfallenden Alkali-Salzen der kompensierenden Anionen sehr schwierig ist. Es war daher notwendig, Ausgangsstoffe aus Aluminiumhydroxid oder Aluminium und einer Lösung der Weinsäure oder ihrer Natriumsalze zu bekommen.

In einem Großteil der bereits erwähnten Arbeiten bildete das Auflösen von Aluminiumhydroxid in Lösungen von Weinsäure oder Alkali-Tartraten den Darstellungsweg. Dieser erwies sich aber als äußerst langwierig. Außerdem war es ganz unsicher, daß Präparate mit dem vorherbestimmten Verhältnis ihrer Komponenten entstehen, auch dann, wenn das Aluminiumhydroxid durch Fällung aus Aluminiumsalzen mit NH_3 oder durch Reaktion von aktiviertem Aluminium mit Wasser¹⁸ erhalten wurde, und es in frischem, noch feuchten Zustande kalt oder warm in Lösungen von Weinsäure, Hydrogentartrat oder Natriumtartrat aufgelöst wurde. Auch nach Ablauf mehrerer Stunden löste sich immer nur der kleinere Teil der für die Erlangung der Monotartratverbindung notwendigen Menge des Hydroxids, und die Reaktionsgeschwindigkeit sank weiterhin ab. Nicht einmal bei einem Überschuß der Tartratkomponente erhielten wir vollkommen klare Lösungen. Erwärmung beschleunigte die Reaktion nicht, denn die dispersen Formen des Hydroxides schlugen sich nieder. Die Herstellung aus einer Natriumaluminatlösung führte ebenfalls nicht zum Ziel.

Auch das Auflösen von Aluminium an der Anode in verschiedenen konzentrierten Lösungen von Weinsäure oder Natriumtartraten bei verschiedener Stromdichte und Elektrodenspannung verlief sehr langsam.

Weit praktikabler erwies sich die in der Literatur an letzter Stelle genannte Reaktion von Aluminium mit der Tartratkomponente ohne Entstehung weiterer unerwünschter Stoffe: das Auflösen des durch Amalgamation aktiv gemachten Aluminiums in einer Weinsäurelösung¹⁹.

¹⁸ G. Brauer, Hb. präpar. anorg. Chemie, F. Encke Verlag, Stuttgart 1954.

¹⁹ Brit. Pat. 348790; Chem. Abstr. 26, 1944 (1932).

Da dieses Verfahren im Patent nicht näher beschriebenen ist, sind wir, wie folgt, vorgegangen: Die abgewogene Menge des pulverisierten Aluminiums wurde mit einer 3proz. HgCl_2 -Lösung verrührt, dann mit dest. Wasser durch Dekantieren gut durchgewaschen und nachher sofort mit einer 3*m*-Weinsäurelösung übergossen (es können aber auch wesentlich verdünntere Lösungen verwendet werden).

Der Löseprozeß dauerte etliche Stunden; durch zusätzliches Anwärmen der Lösung und durch nochmalige Aktivierung des Aluminiums kann er beschleunigt werden. Weniger günstig ist das Auflösen in Natriumhydrogentartratlösungen. Die systematische Änderung der molaren Verhältnisse zeigte, daß man maximal das Verhältnis $\text{Al} : T = 4 : 3$ erreicht. Weitere Mengen des Aluminiums bleiben bei niedriger Temperatur ungelöst, unter Hitzeeinfluß tritt Trübung durch Aluminiumhydroxidabscheidung ein.

Als Ausgangsstoffe für die systematische Herstellung wurden Lösungen mit dem äquimolaren Verhältnis 1 : 1 und dem maximal erzielbaren Verhältnis $\text{Al} : T = 4 : 3$ gewählt. Ihre Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Gehaltes an Aluminium und Tartrat kontrolliert, und die c_{Al} auf molar eingestellt. Als weitere Ausgangssubstanzen dienten: *m*-Aluminiumsulfatlösung, 3*m*-Tartratlösung, 5*m*-Lösungen von Schwefelsäure und Natriumhydroxid (auch in stärkerer Konzentration).

Wie hieraus ersichtlich, wurden als kompensierendes Anion Sulfat und als kompensierendes Kation Natrium benützt. Die weniger komplexbildenden Perchlorat- und Kaliumionen kamen nicht in Betracht, denn die ersteren wären beim Eindampfen der Lösungen und bei der thermischen Untersuchung gefährlich gewesen, die letzteren ergeben nur ganz gering lösliches Hydrogentartrat.

Die Lösungen der Ausgangsstoffe wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt (s. Tab. 1) und das Volumen mit Wasser derart ergänzt, daß die Lösung 0,5 *m* an Aluminium war. Zuletzt wurde das Natriumhydroxid hinzugefügt, um eine Ausscheidung des dann sich nur schwer lösenden Aluminiumhydroxids zu verhindern.

Wenn sich beim Mischen der Lösungen die feste Phase absonderte, die sich auch bei intensivem Mischen nicht löste, wurde sie auf der Fritte scharf abgesaugt, mit Alkohol und Äther gründlich durchgewaschen und bei 40° getrocknet. Sofern nur eine Lösung entstand, wurde sie den zwei nachstehend geschilderten Verfahren gemäß behandelt:

1. Die Lösung wurde in der Trockenkammer bei 70° eingedickt. Es dauerte einige Tage, bis die Stoffe sich in geeigneter Form ausscheiden. Die Temperatur 70° wurde als die minimale gewählt, bei der die Lösungen genügend eingedickt werden konnten. Das Eindicken wurde beendet, sobald sich eine isolierbare Menge der festen Phase abgesondert hatte,

mit der dann in der oben beschriebenen Art verfahren wurde. In der Regel aber erhöhten die Lösungen beim Verdicken fortlaufend ihre Viskosität, bis sie gänzlich in feste Stoffe glasartiger Beschaffenheit übergingen (auch eine nachträgliche Temperatursenkung führte in solchen Fällen zur Erstarrung der Lösung in vollem Umfange). Die Präparate wurden dann zerrieben und wiederum bei 70° getrocknet.

2. An zweiter Stelle kam das fraktionierte Ausscheiden der Stoffe mit Hilfe von Alkanol zur Anwendung. Dieses wurde im ganzen System gleichartig durchgeführt. Die Lösung wurde mit dem doppelten Volumen Äthanol verrieben. Entweder kam es zur Ausscheidung der festen Substanz, oder das Gemisch teilte sich in 2 Schichten. In diesem Falle wurde die Alkoholschicht abgegossen und der Rest mit einem zweiten, gegebenenfalls mit einem dritten Volumen Äthanol verrieben. Falls dadurch der Lösung das Wasser noch immer nicht entzogen worden war, wurde statt Äthanol in gleichem Umfang Methanol verwendet und durch Wiederholung des Vorganges vollständige Dehydratation der wäßrigen Phase und ein homogenes pulverförmiges Präparat erzielt. Die gewonnenen Stoffe wurden durchgewaschen und in der vorerwähnten Art getrocknet.

In Tab. 1 wurde zu Vergleichszwecken auch angegeben, wie sich bei diesem Verfahren die Ausgangssubstanzen und einige andere einfache Stoffe verhalten, die hiebei entstehen könnten. Über die Zusammensetzung der Reaktionsmischungen geben die Formeln in Tab. 1 Aufschluß. Sie orientiert auch über die Zusammensetzung der gewonnenen Präparate. Nach der Bestimmung des Gehaltes an Al, T, Na, SO₄ bzw. CO₃ wurde der Gehalt an Wasser und dessen Ionen ($\Delta\%$) als Differenz auf 100% ermittelt. Die Anzahl der Protonen und Hydroxylgruppen ging aus der Bedingung der Elektroneutralität hervor, der Rest des Wertes von $\Delta\%$ entfiel auf den Wassergehalt. Die resultierenden Summenformeln wurden in der einfachsten Art und Weise zusammengestellt: In die Formel wurden Hydroxylgruppen erst dann aufgenommen, wenn dem Tartrat keine dissoziationsfähigen Protonen zur Verfügung standen; in größerer Zahl gegenwärtige Hydroxylgruppen wurden nicht als Oxogruppen formuliert. Die Ergebnisse der Analysen können selbstverständlich diese Frage nicht entscheiden und auch keinen Nachweis erbringen, ob die gewonnenen Präparate chemische Individuen sind.

Die Tab. 1 enthält zunächst die Zusammensetzung des durch Eindampfen der Lösung gewonnenen Präparates und weiters jenes Präparates, das durch Einwirkung von Äthanol oder Methanol entstanden ist. Bei den Stoffen der Gruppe A ist natürlich nur die Zusammensetzung eines Präparates angeführt. Wenn die oben beschriebenen Herstellungsbedingungen eingehalten wurden, schwankte die analytische Zusammensetzung der Stoffe bei wiederholten Darstellungen in den Grenzen $\pm 0,5\%$.

Tabelle I

Zusammensetzung und Art der Zubereitung der einzelnen Präparationslösungen (bei den Ausgangsstoffen ist die Hydratation nicht angegeben) und der Präparate, die teils durch Verdampfen der Ausgangslösungen (X), teils durch Einwirkung von Äthanol oder Methanol (B bis D), in einigen Fällen durch spontanes Ausscheiden (A) aus der Lösung gewonnen wurden:

B = aus der Lösung kann der feste Stoff auf die beschriebene Art durch Äthanoleinwirkung gewonnen werden.

C = bei Äthanoleinwirkung kam es zunächst zur Teilung in eine äthanolische und eine wäßrige Phase.

D = die wäßrige Phase mußte mit Methanol dehydratisiert werden.

Summenformel der Präparationslösung → Summenformel der Präparate. Inhalt der einzelnen Komponenten im Präparate (angegeben nur bei Stoffen, die sich als chemische Individuen der Aluminiumtartrateihe erwiesen).

In der Tabelle sind die Präparationen nach steigendem Verhältnis Al : T geordnet; um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, ist das Verhältnis immer auf 36 Al bezogen.

Innerhalb der einzelnen Präparatengruppen sinkt die Menge des Sulfats im Ansatz und steigt die Na-Menge, so daß kationische, elektronenfreie und anionische Al—T-Komplexe erfaßt werden können.

Die berechneten Analysenwerte lauten:

	T, %	Al, %	Na, %	SO ₄ , %	H ₂ O, %
Al ₃ H ₂ T(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	29,1	10,75	—	38,25	21,9
Al ₂ HT(SO ₄) _{1,5} · 6H ₂ O	32,2	11,9	—	31,8	24,1
Al ₂ TSO ₄ · 6H ₂ O	36,15	13,35	—	23,75	26,75
Al ₄ T ₃ · 12H ₂ O	57,5	14,15	—	—	28,35
AlH ₃ TSO ₄ · 3H ₂ O	44,75	8,3	—	29,5	17,45
AlH ₂ T(SO ₄) _{0,5} · 3H ₂ O	52,7	9,75	—	17,3	20,25
AlHT · 3H ₂ O	64,05	11,85	—	—	24,1
NaAlT · 3H ₂ O	58,4	10,8	9,2	—	21,6
Na ₂ AlT(OH) · 2H ₂ O	53,7	9,9	16,9	—	19,5
Na ₃ AlT(OH) ₂ · 2H ₂ O	46,8	8,65	22,1	—	22,45
Na ₄ AlH ₄ T ₂ · 3H ₂ O	73,0	6,75	5,75	—	14,5
Na ₂ AlH ₃ T ₂ · 4H ₂ O	66,3	6,15	10,45	—	17,1
Na ₃ AlH ₂ T ₂ · 4H ₂ O	63,25	5,85	14,85	—	16,05
Na ₄ AlHT ₂ · 5H ₂ O	58,15	5,35	18,35	—	18,15
Na ₅ AlT ₂ · 4H ₂ O	57,75	5,3	22,7	—	14,25

<i>T</i>	Al	Na	SO ₄	Δ
		3 : 1 = 36 : 12		
1,5 Al ₂ (SO ₄) ₃ + H ₄ T [′] bzw. AlHT + Al ₂ (SO ₄) ₃ + 1,5 H ₂ SO ₄	→			1,5 Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O + H ₄ T [′] X Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O C
Al ₄ T ₃ + 2,5 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 1,5 H ₂ SO ₄ bzw. AlHT + Al ₂ (SO ₄) ₃	→			0,5 Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O + Al ₂ H ₂ T(SO ₄) _{1,5} · 6 H ₂ O X AlHT · 3 H ₂ O [+ Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O] B SO ₄ 2,1% Δ 24,45%
T 61,7% Al ₄ T ₃ + 2,5 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 2 NaOH Al ₄ T ₃ + 2,5 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 5 NaOH Al ₄ T ₃ + 2,5 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 8 NaOH	→ → →	Na— → → →		2 Al(OH) ₃ + Al ₄ T ₃ · 12 H ₂ O A 5 Al(OH) ₃ + Al ₄ T ₃ · 12 H ₂ O A 3Al(OH) ₃ A
		2 : 1 = 36 : 18		
Al ₂ (SO ₄) ₃ + H ₄ T [′] bzw. 2 AlHT + Al ₂ (SO ₄) ₃ + 1,5 H ₂ SO ₄	→			Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O + H ₄ T [′] X Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O C
Al ₄ T ₃ + Al ₂ (SO ₄) ₃ + 4,5 H ₂ SO ₄ bzw. 2 AlHT + Al ₂ (SO ₄) ₃ + 2 H ₂ SO ₄	→			Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O + 2 AlH ₃ T(SO ₄) ₂ · 3 H ₂ O X Al ₂ H ₂ T(SO ₄) ₂ · 6 H ₂ O B SO ₄ 38,7% Δ 22,25%
T 28,35% Al ₄ T ₃ + Al ₂ (SO ₄) ₃ + 3 H ₂ SO ₄ bzw. 2 AlHT + Al ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ SO ₄	→	Na— →		Al ₂ H ₂ T(SO ₄) ₂ · 6 H ₂ O X SO ₄ 38,2% Δ 22,1%
T 29,0% T 29,7% T 29,7%	→ → →	Na— Na— Na—		Al ₂ H ₂ T(SO ₄) ₂ · 6 H ₂ O B SO ₄ 37,9% Δ 21,6%

<i>T</i>	Al	Na	SO ₄	Δ
$Al_4T_3 + Al_2(SO_4)_3 + 1,5 H_2SO_4$ bzw. $2 AlHT + Al_2(SO_4)_3$	Al 11,9% T 32,2%	Na — →	SO ₄ 31,75% AlHT · 3 H ₂ O [+ Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O] B SO ₄ 2,5% Al ₂ TSO ₄ · 6 H ₂ O X	Al ₂ HT(SO ₄) _{1,5} · 6 H ₂ O X Δ 24,15%
$Al_4T_3 + Al_2(SO_4)_3$	Al 11,7% T 61,05%	Na — →	SO ₄ 23,85% Al ₄ T ₃ · 12 H ₂ O [+ Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O] B SO ₄ 4,05% Al(OH) ₃ + Al ₄ T ₃ · 12 H ₂ O A Al(OH) ₃ + 0,4 Al ₄ T ₃ · 12 H ₂ O A Al(OH) ₃ A	Δ 26,45% Δ 27,6%
$Al_4T_3 + Al_2(SO_4)_3 + 3 NaOH$	Al 13,4% T 54,2%	Na — →	SO ₄ 17,4% Al ₄ T ₃ · 12 H ₂ O A	Δ 20,0% Δ 20,4%
$Al_4T_3 + Al_2(SO_4)_3 + 6 NaOH$	Al 14,15% T 57,35%	Na — →	SO ₄ 17,4% Al ₄ T ₃ · 12 H ₂ O A	Δ 28,5%
$Al_4T_3 + Al_2(SO_4)_3 + 9$ bis $18 NaOH$	Al 14,15% T 57,35%	Na — →	SO ₄ 17,4% Al ₄ T ₃ · 12 H ₂ O A	Δ 28,5%
Al_4T_3	Al 14,15% T 57,35%	Na — →	SO ₄ 17,4% Al ₄ T ₃ · 12 H ₂ O A	Δ 28,5%
$AlHT + 1,5 H_2SO_4$	Al 8,25% T 44,65%	Na — →	SO ₄ 29,4% Al ₂ H ₂ T(SO ₄) ₂ · 6 H ₂ O B AlH ₂ T(SO ₄) _{0,5} · 3 H ₂ O X	Δ 17,7% Δ 21,9%
$AlHT + H_2SO_4$	Al 10,7% T 30,1%	Na — →	SO ₄ 37,3% AlH ₂ T(SO ₄) _{0,5} · 3 H ₂ O X	Δ 20,0% Δ 20,4%
$AlHT + 0,5 H_2SO_4$	Al 9,8% T 52,8%	Na — →	SO ₄ 17,4% AlH ₂ T(SO ₄) _{0,5} · 3 H ₂ O B	Δ 20,0% Δ 20,4%
$AlHT$	Al 9,8% T 52,4%	Na — →	SO ₄ 17,4% AlH ₂ T(SO ₄) _{0,5} · 3 H ₂ O B	Δ 20,0% Δ 20,4%

<i>T</i>	Al	Na	SO ₄	Δ
AlHT				
<i>T</i> 63,5%	Al 11,7%	Na —	SO ₄ —	AlHT · 3 H ₂ O X Δ 24,8%
<i>T</i> 64,0%	Al 11,7%	Na —	SO ₄ —	AlHT · 3 H ₂ O B Δ 24,3%
AlHT + NaOH				NaAlT · 3 H ₂ O X
<i>T</i> 58,7%	Al 10,9%	Na 9,3%	CO ₃ —	Δ 21,1%
<i>T</i> 58,65%	Al 10,75%	Na 9,25%	CO ₃ —	NaAlT · 3 H ₂ O B Δ 21,35%
AlHT + 2 NaOH				Na ₂ AlTOH · 2 H ₂ O X
<i>T</i> 53,75%	Al 9,95%	Na 17,0%	CO ₃ —	Δ 19,3%
<i>T</i> 54,3%	Al 10,05%	Na 16,75%	CO ₃ —	Na ₂ AlTOH · 2 H ₂ O C Δ 18,9%
AlHT + 3 NaOH				Na ₃ AlT(OH) ₂ · 2 H ₂ O X
<i>T</i> 46,3%	Al 8,8%	Na 21,8%	CO ₃ 0,75%	Δ 22,35%
<i>T</i> 53,1%	Al 9,85%	Na 17,0%	CO ₃ —	Na ₂ AlTOH · 2 H ₂ O D Δ 20,05%
AlHT + 4 NaOH				Na ₃ AlT(OH) ₂ · 2 H ₂ O + [0,5 Na ₂ CO ₃] X Na ₂ AlTOH · 2 H ₂ O D Δ 19,8%
<i>T</i> 52,7%	Al 10,2%	Na 17,3%	CO ₃ —	
AlHT + 0,5 H ₄ T		2:3 = 36:54		AlHT · 3 H ₂ O + 0,5 H ₄ T X AlHT · 3 H ₂ O B Δ 23,8%
<i>T</i> 64,4%	Al 11,8%	Na —	SO ₄ —	
AlHT + H ₄ T + 1,5 H ₂ SO ₄		1:2 = 36:72		0,5 Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O + 2 H ₄ T X Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O C

<i>T</i>	Al	Na	SO ₄	Δ
AlHT + H ₄ T + H ₂ SO ₄				AlH ₃ TSO ₄ · 3 H ₂ O + H ₄ T X Al ₂ H ₂ T(SO ₄) ₂ · 6 H ₂ O B Δ 21,55%
<i>T</i> 30,3%	Al 10,55%	Na ----	SO ₄ 37,6%	Δ 21,55%
AlHT + H ₄ T + 0,5 H ₂ SO ₄				AlH ₂ T(SO ₄) _{0,5} · 3 H ₂ O + H ₄ T X AlH ₂ T(SO ₄) _{0,5} · 3 H ₂ O B Δ 20,5%
<i>T</i> 52,7%	Al 9,65%	Na ----	SO ₄ 17,15%	Δ 20,5%
AlHT + H ₄ T				AlHT · 3 H ₂ O + H ₄ T X AlHT · 3 H ₂ O B Δ 23,15%
<i>T</i> 65,1%	Al 11,75%	Na ----	SO ₄ ----	Δ 23,15%
AlHT + H ₄ T + NaOH				NaAlH ₄ T ₂ · 3 H ₂ O X Δ 14,9%
<i>T</i> 72,55%	Al 6,8%	Na 5,75%	CO ₃ ----	Δ 14,9%
AlHT + H ₄ T + 2 NaOH				NaAlT · 3 H ₂ O + NaAlH ₄ T ₂ · 3 H ₂ O B Na ₂ AlH ₃ T ₂ · 4 H ₂ O A Δ 16,7%
<i>T</i> 66,7%	Al 6,15%	Na 10,45%	CO ₃ ----	Δ 16,7%
AlHT + H ₄ T + 3 NaOH				Na ₃ AlH ₂ T ₂ · 4 H ₂ O X Δ 16,15%
<i>T</i> 63,1%	Al 5,85%	Na 14,9%	CO ₃ ----	Δ 16,15%
AlHT + H ₄ T + 4 NaOH				Na ₃ AlH ₂ T ₂ · 4 H ₂ O C Δ 16,2%
<i>T</i> 63,1%	Al 5,8%	Na 14,9%	CO ₃ ----	Δ 16,2%
AlHT + H ₄ T + 4 NaOH				Na ₃ AlHT ₂ · 5 H ₂ O X Δ 18,5%
<i>T</i> 57,85%	Al 5,35%	Na 18,3%	CO ₃ ----	Δ 18,5%
AlHT + H ₄ T + 4 NaOH				Na ₄ AlHT ₂ · 5 H ₂ OD Δ 18,15%
<i>T</i> 58,3%	Al 5,35%	Na 18,2%	CO ₃ ----	Δ 18,15%

<i>T</i>	Al	Na	SO ₄	A
AlHT + H ₄ T + 5 NaOH <i>T</i> 57,4%	Al 5,3%	Na 22,65% →	CO ₃	Na ₃ AlT ₂ · 4 H ₂ O X Δ 14,3% Na ₄ AlHT ₂ · 5 H ₂ O D Δ 18,1%
<i>T</i> 58,15% AlHT + H ₄ T + 6 NaOH	Al 5,35%	Na 18,4% →	CO ₃ ---	Na ₃ AlT ₂ · 4 H ₂ O + 0,5 Na ₂ CO ₃ X Na ₄ AlHT ₂ · 5 H ₂ O D Δ 17,7%
<i>T</i> 58,1%	Al 5,4%	Na 18,8% 1:3 = 36:108	CO ₃ ---	
AlHT + 2 H ₄ T + 1,5 H ₂ SO ₄		→		0,5 Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O + 3 H ₄ T X Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O C AlHT · 3 H ₂ O + 2 H ₄ T X AlHT · 3 H ₂ O B Δ 24,4%
AlHT + 2 H ₄ T		→		
<i>T</i> 64,0% AlHT + 2 H ₄ T + 3 NaOH AlHT + 2 H ₄ T + 6 NaOH	Al 11,6%	Na --- →	SO ₄ --- 2 NaH ₃ T · H ₂ O + Na ₂ AlH ₃ T ₂ · 4 H ₂ O A Na ₂ H ₂ T · H ₂ O + Na ₄ AlHT ₂ · 5 H ₂ O X 8,5 Na ₂ H ₂ T · 2 H ₂ O + Na ₄ AlHT ₂ · 5 H ₂ O B Na ₃ AlT ₂ · 4 H ₂ O + Na ₂ H ₂ T · H ₂ O + Na ₂ CO ₃ X 11,5 Na ₂ H ₂ T · 2 H ₂ O + Na ₄ AlHT ₂ · 5 H ₂ O B NaH ₃ T · H ₂ O A Na ₂ H ₂ T · H ₂ O X Na ₂ H ₂ T · 2 H ₂ O B Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O X Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12 H ₂ O C	
AlHT + 2 H ₄ T + 9 NaOH		→		
NaH ₃ T Na ₂ H ₂ T		→		
Al ₂ (SO ₄) ₃		→		

Die gewonnenen Präparate waren durchgehends weiße Stoffe von amorphem Aussehen, in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des Aluminiumhydroxides und der solches enthaltenden Gemische (aus denen sich die löslichen Komponenten mit Wasser auswaschen lassen). Schwer löslich ist auch die Substanz $\text{Na}_2\text{AlH}_3\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und ihr Gemisch mit dem gleichfalls schwer löslichen Natriumhydrogentartrat $\text{NaH}_3\text{T} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_4\text{AlH}_9\text{T}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Das Natriumtartrat scheidet sich bei 70° mit ein Molekül Wasser²⁰ aus, das Natriumcarbonat wasserfrei²¹.

Pulverröntgenographie

Debyeogramme einiger Vergleichssubstanzen (Weinsäure, wasserfreie und hydratisierte Natriumtartrate) wurden bereits früher angefertigt²⁰, für die Zwecke dieser Arbeit wurden sie durch die Röntgenaufnahme des Dodekahydrates des Aluminiumsulfates ergänzt. Das sich unter den gegebenen Bedingungen ausscheidende Aluminiumhydroxid war nach Durchwaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen bei 40° röntgenographisch amorph, bei weiterem Trocknen auf 70° aktiv, und zeigte, mit der Literatur übereinstimmend²² (Zit. ², S. 98 f), die Linie des Böhmites (AlOOH) auf.

Die Aluminiumtartratpräparate, deren Eigenschaften auf chemische Individualität hinwiesen, waren röntgenographisch aktiv mit Ausnahme des Stoffes $\text{AlH}_2\text{T}(\text{SO}_4)_{0,5} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Einige Diffraktogramme waren aber sehr arm an Linien:

$\text{Al}_2\text{HT}(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{T}\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaAlH}_4\text{T}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wiesen eine einzige Linie auf (der erste Stoff: $d = 5,32$, $I = 1$, der zweite: $d = 5,28$, $I = 1$, der dritte: $d = 5,51$, $I = 1$).

Die Werte der Abstände d und der Intensitäten I der einzelnen Linien sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Diffraktogramme der übrigen Präparate konnten als solche von Gemischen, wie sie in der Tab. 1 angeführt sind, interpretiert werden.

Diskussion

Um die Bildung von chemischen Individuen im ganzen System Al^{3+} — H_4T — OH^- — (SO_4^{2-}) — (Na^+) zu erfassen, wurden aus 41 Lösungen sehr verschiedene stöchiometrische Verhältnisse der Komponenten untersucht. Nur in zwei begründeten Fällen wurden Verhältnisse $\text{Al}:\text{T}$ gewählt, die nicht ganzzahlig waren (1,33:1 und 1:1,5), so daß es nicht ganz ausge-

²⁰ V. Frei und V. Čáslavská, Chem. Zvesti **16**, 794 (1962).

²¹ Gmelins Hb. anorgan. Chemie SN 21 Na, Berlin 1928, Verlag Chemie, S. 721.

²² J. D. Hanawalt, H. W. Rinn und L. K. Frevel, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **10**, 457 (1938).

Tabelle 2. Werte der Netzebenenabstände d und der Linienintensitäten I in den Diffraktogrammen der röntgenographisch aktiven Individuen

d	I	d	I	d	I
$\text{Al}_2\text{H}_2\text{T}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$					
4,16	4	2,71	1	2,14	1
3,78	1	2,45	2	2,00	1
3,54	2	2,32	2	1,81	2
2,92	3				
$\text{AlH}_3\text{T}\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$					
4,15	4	2,462	3	1,744	1
3,56	2	2,132	1	1,653	1
3,27	1	1,997	1	1,581	1
2,924	3	1,911	1	1,491	1
2,733	2	1,811	2	1,421	1
$\text{AlHT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$					
4,91	1	3,58	1	2,26	1
4,17	1				
$\text{NaAlT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$					
4,69	1	3,99	2	3,67	2
$\text{Na}_2\text{AlT}\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$					
5,03	1	4,09	3	2,50	1
4,25	2	3,70	1		
$\text{Na}_3\text{AlT}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$					
4,13	3	2,352	2	1,606	2
3,75	2	2,170	1	1,430	1
$\text{Na}_2\text{AlH}_3\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$					
5,10	1	3,06	2	2,048	2
3,92	3	2,926	1	1,868	1
3,52	1	2,419	3	1,811	1
3,39	2	2,132	2		
$\text{Na}_3\text{AlH}_2\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$					
4,12	3	2,32	1	1,74	1
3,71	2	2,30			
$\text{Na}_4\text{AlHT}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$					
5,13	1	4,08	3	3,68	2
$\text{Na}_5\text{AlT}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$					
5,28	1	4,05	2	3,72	1

Tabelle 2 (Fortsetzung)

<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
$\text{Al}_4\text{T}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$					
5,34	1	3,72	2	2,90	1
4,11	2	3,02	1	2,24	1
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$					
4,41	4	3,01	3	2,308	1
4,27	4	2,819	1	2,019	1
4,07	1	2,747	1	1,918	1
3,89	2	2,615	1	1,868	1
3,67	2	2,542	1	1,828	1
3,55	1	2,496	3	1,688	1
3,43	1	2,451	1	1,591	1
3,33	1	2,357	1	1,427	1
3,06	1				

geschlossen ist, daß in einem oder anderen Punkt nicht doch irgendein komplizierterer Stoff mit dem Verhältnis $\text{Al}:T = x:y$, $x \neq 1$, $y \neq 1$ entsteht. Die Individualität der einzelnen Stoffe wurde bewiesen durch den chemischen Charakter, das Verhalten und die Hydratation der Stoffe sowie mit Methoden der Gewichts- und Differentialthermoanalyse¹⁷, der Infrarotspektroskopie²³ und der *Debye—Scherrerschen* Röntgenographie.

Die Darstellung durch Eindampfen (Methode 1.), das — wegen der geringen Bereitwilligkeit der Stoffe zu kristallisieren — bis zur Trockene erfolgen mußte, konnte freilich keinen Beweis für die chemische Individualität des verbleibenden Restes liefern.

Bei dem zweiten Verfahren, d. i. bei dem allmählichen Einwirken der Zugaben von Äthanol und Methanol, kam es aber des öfteren zu einem fraktionierten Ausscheiden einiger Komponenten aus der Lösung. Im Filtrat verblieben selbstverständlich die in Alkohol löslichen Komponenten: Natriumhydroxid, Weinsäure, Schwefelsäure (die jedoch in freiem Zustande nicht gefunden wurde).

Wenn sich daher in vielen Fällen aus den Reaktionslösungen infolge Einwirkung von Alkanolen ein Stoff anderer Zusammensetzung als jener des Reaktionsgemisches, aber stöchiometrischer Zusammensetzung auschied, ließ sich dies für einen der Beweise für ihre chemische Individualität ansehen (es konnte sich höchstens um ein Gemisch von Stoffen handeln, deren molare Löslichkeit in Wasser—Alkohol-Gemischen praktisch identisch ist oder in einem Verhältnis kleiner ganzer Zahlen steht, was aber höchst unwahrscheinlich wäre).

²³ V. Frei, Coll. Czech. Chem. Commun. **32**, 1104 (1967).

Falls sich durch das Einwirken von Alkanolen ein Stoff ausscheidet, dessen Zusammensetzung zwar stöchiometrisch ist, aber mit der Zusammensetzung der Ausgangslösung übereinstimmt, ist dieser Individualitätsnachweis scheinbar abgeschwächt. Wenn wir jedoch bedenken, daß die Ausbeuten bei Einwirkung von Alkanolen nie 100% betragen — sie bewegten sich in den Grenzen von 40—85% —, so ist es offenbar, daß der erwähnte Beweis der chemischen Individualität auch hier voll gilt. Aus *Jobs*²⁴ Beweis erhellt, daß in einer Lösung ein Maximum eines Stoffes von bestimmten Zusammensetzungen dann entsteht, wenn die Lösung dieselbe analytische Zusammensetzung hat. Daraus ersieht man, daß sich gerade aus einer solchen Lösung der Stoff am ehesten ausscheidet, und da die Menge der Nebenprodukte in der Lösung gleichzeitig minimal ist, droht gleichzeitiges Ausscheiden am wenigsten.

Gehört das Präparat in eine der nachfolgenden Gruppen, scheidet es sich von selbst aus, oder erst durch Einwirken von Äthanol oder erst durch Einwirken von Methanol, so enthält es in keiner wesentlichen Menge Stoffe, die zu einer anderen Gruppe zählen.

Auch die Hydratation des Stoffes kann zumeist ein Wegweiser sein. Durch Eindicken der Lösungen oder durch Einwirken von Alkanolen gewonnene stöchiometrische Stoffe waren durchwegs stöchiometrisch hydratisiert. Das Ausmaß der Hydratation eines unter den gegebenen Bedingungen erzielten Präparates ist ein Beweis dafür, daß es sich nicht um ein Gemisch von Stoffen handelt, die unter den gegebenen Umständen eine verschiedene Hydratation haben. Ist jedoch die Hydratation übereinstimmend, so kann dies freilich noch nicht zum Beweis dienen, daß es notwendigerweise ein Gemisch sei.

Weitere Beweise für die Individualität bzw. für die Mischbarkeit der Präparate gingen aus ihrem chemischen Verhalten hervor. Wenn sie sich als hygroskopisch erwiesen oder nicht, CO₂ absorbierten oder nicht, und wenn es nicht möglich war, sie bei 70° in den festen Zustand überzuführen, oder wenn dies doch gelang, war es klar, daß sie freies Natriumhydroxid enthielten oder nicht. Freies Natriumhydroxid und Weinsäure würden sich aus den Präparaten auch durch Einwirken von absolutem Alkohol auswaschen lassen.

Die Beobachtung der gewonnenen Präparate mit den Methoden der Gewichts- und Differentialthermoanalyse¹⁷ sowie der infraroten Spektrographie²³ zeigte, ob die Kurven der Abhängigkeit der gemessenen Eigenschaften (Gewichtsabnahme, Wärmedifferenz gegenüber der Umgebung, Extinktion) von der kontinuierlich sich ändernden Größe (Wärme, Wellenlänge des Lichtes) charakteristisch sind, oder ob sie als Superposition von Kurven anderer betrachteter Stoffe beschrieben werden können. Im Ge-

²⁴ *P. Job*, Ann. Chim. [10] 9, 113 (1928); [11] 6, 97 (1935).

misch beeinflussen die Stoffe ihre Wärmeeigenschaften sichtlich nur dann, wenn es zum Schmelzen des Präparates kommt, was aber hier nie geschah.

Einige der von uns untersuchten Stoffe waren röntgenographisch amorph. Aber auch damit ist wenigstens der Beweis erbracht, daß sie keine anderen röntgenographisch aktiven Komplexe oder Substanzen (Weinsäure, ihre verschiedenen hydratisierten Natriumsalze, Aluminiumsulfat) in merklichem Ausmaße enthalten. Diese aktiven Substanzen traten nämlich röntgenographisch in ausgeprägter Weise in Erscheinung, auch wenn sie eine Komponente eines Gemisches waren, das röntgenographisch amorphe Aluminiumtartrate enthält. Keines dieser röntgenographisch fast amorphen Präparate $[\text{Al}_2\text{HT}(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{T}\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaAlH}_4\text{T}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ ließ sich als Gemisch aus anderen von ihnen beschreiben.

Keiner der gegebenen Beweise für die Individualität oder Mischbarkeit der Präparate ist für sich allein vollkommen ausreichend im ganzen System. Allgemeinsten Charakter haben die Ergebnisse der Röntgenographie, der thermischen Methoden und der Infrarot-Spektroskopie, die beweisend sind, falls man nicht die Gegenwart von unbekanntem mehrkernigen Komplexen annehmen will, deren Existenz zwar nicht ausgeschlossen ist, von denen es aber gar nicht wahrscheinlich ist, daß sie sich zufällig in Form von stöchiometrisch hydratisierten Gemischen von stöchiometrischer Zusammensetzung usf. ausscheiden würden.

Unter den einzelnen Beweisarten kam es zu keinem Widerspruch mit Ausnahme der folgenden Fälle:

Die Präparate $\text{Al}_2\text{HT}(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{T}\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlH}_3\text{T}\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaAlH}_4\text{T}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ können als chemische Individuen angesehen werden, aber beim Fällen von Lösungen der drei zuerst genannten mit Alkohol entstehen Stoffe der Zusammensetzung $\text{AlHT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_4\text{T}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{H}_2\text{T}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, im letzten Fall ein Gemisch von $\text{NaAlH}_4\text{T}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaAlT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Dabei verbleibt im Filtrat ein Rest Aluminiumsulfat bzw. Weinsäure.

Präparate der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{AlT}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_5\text{AlT}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ verhielten sich ebenfalls wie chemische Individuen, aber aus ihren Lösungen scheiden sich bei Einwirken von Alkanolen die Substanzen $\text{Na}_2\text{AlT}\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{AlHT}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ aus.

Es hat sich aber gezeigt, daß absolute Alkanole aus den erwähnten Präparaten weder Weinsäure noch NaOH auswaschen und das Studium der Lösungen²⁵ führte zur Erkenntnis, daß es sich in solchen Fällen um Folgen der Spaltung der Komplexe in wäßrigen Lösungen handelt, einer Spaltung, die durch den Zerfall des betreffenden komplexen Anions oder durch seine Hydrolyse zu einem Anion mit niedrigerer Ladung gegeben ist.

²⁵ V. Frei, Coll. Czech. Chem. Commun. **32**, 1815 (1967).

Das abgespaltene Natriumhydroxid, die Weinsäure und das Aluminiumsulfat gehen unter Alkanoleinwirkung stufenweise aus der Wasserschicht in die Alkohol—Wasser-Schicht über, so daß es zur Spaltung weiterer Anteile der Komplexe kommt, bis die Löslichkeit der entstehenden einfacheren Komplexe überschritten ist und ihre fortschreitende Abscheidung zur Spaltung weiterer Anteile des ursprünglichen Komplexes führt.

Zum Abschluß ist es nötig, darauf aufmerksam zu machen, daß die Auswahl der Stoffe, die in einer Lösung zusammen untersucht werden können, durch ihre acidobasischen Eigenschaften begrenzt ist. Wenn beispielsweise die Stoffe AH und $A'H$ die Dissoziationskonstanten $[A^-][H^+]/[AH] \gg [A'^-][H^+]/[A'H]$ haben, dann ist $[A^-][A'H] \gg [A'^-][AH]$ und die Teilchen $A'^- + AH$ reagieren zu $A'H + A^-$. Die Dissoziationskonstanten der von uns untersuchten Aluminiumtartrate als Säuren sind in einer weiteren Studie²⁶ zusammen mit den Dissoziationskonstanten der Weinsäure und hydrolytischen Konstanten des Aluminiumkations aufgeführt. Aus Koordinationsgründen wurde daneben die Möglichkeit einer Koexistenz von Ditartrato-aluminaten und Tartrato-dialuminaten ausgeschlossen. Wenn z. B. die Stoffe B_2A , BA_2 und BA die Unbeständigkeitskonstanten ($[BA][B]/[B_2A]$). ($[BA][A]/[BA_2]$) $\gg \gg [B][A]/[BA]$ haben, dann gilt natürlich $[BA]^3/[B_2A][BA_2] \gg 1$ und $B_2A + BA_2$ reagieren zu $3 BA$. Die Unbeständigkeitskonstanten der von uns studierten Verbindungen sind in einer anderen Arbeit²⁵ behandelt.

Hieraus folgt, daß koexistieren können:

$Al_2H_2T(SO_4)_2$ mit $Al_2(SO_4)_3$, H_4T , $AlH_3T(SO_4)$,
 $Al_2HT(SO_4)_{1,5}$ mit $Al_2(SO_4)_3$, H_4T , $AlH_3T(SO_4)$, $AlH_2T(SO_4)_{0,5}$,
 $Al_2T(SO_4)$ mit $Al(OH)_3$, H_4T , NaH_3T , Na_2H_2T , $AlH_2T(SO_4)_{0,5}$, $AlHT$,
 $NaAlT$,
 $AlH_3T(SO_4)$ mit $Al_2(SO_4)_3$, H_4T , $Al_2H_2T(SO_4)_2$, $AlHT(SO_4)_{1,5}$,
 $AlH_2T(SO_4)_{0,5}$ mit $Al_2(SO_4)_3$, H_4T , $Al_2HT(SO_4)_{1,5}$, $Al_2T(SO_4)$, $NaAlH_4T_2$,
 $AlHT$ mit $Al_2(SO_4)_3$, H_4T , NaH_3T , $Al_2T(SO_4)$, $NaAlH_4T_2$,
 $NaAlT$ mit $Al(OH)_3$, H_4T , NaH_3T , Na_2H_2T , $Al_2T(SO_4)$, $NaAlH_4T_2$,
 $Na_2AlH_3T_2$, $Na_3AlH_2T_2$,
 Na_2AlTOH mit $Al(OH)_3$, Na_2H_2T , $Na_3AlH_2T_2$, Na_4AlHT_2 ,
 $Na_3AlT(OH)_2$ mit $NaOH$, $Al(OH)_3$, Na_2H_2T , Na_4AlHT_2 , Na_5AlT_2 ,
 $NaAlH_4T_2$ mit $Al_2(SO_4)_3$, H_4T , $AlH_2T(SO_4)_{0,5}$, $AlHT$, $NaAlT$,
 $Na_2AlH_3T_2$ mit $Al_2(SO_4)_3$, NaH_3T , Na_2H_2T , $NaAlT$,
 $Na_3AlH_2T_2$ mit $Al(OH)_3$, NaH_3T , Na_2H_2T , $NaAlT$, Na_2AlTOH ,
 Na_4AlHT_2 mit $Al(OH)_3$, Na_2H_2T , Na_2AlTOH , $Na_3AlT(OH)_2$,
 Na_5AlT_2 mit $NaOH$, $Al(OH)_3$, Na_2H_2T , $Na_3AlT(OH)_2$.

Dem entsprechen durchgehends die gefundenen Gemische (Tab. 1). Es war immer möglich, ihre durch Analyse ermittelte Zusammensetzung

²⁶ V. Frei, Z. Chemie 6, 426 (1966).

als Gemische von Individuen zu beschreiben, die in ihnen mit Hilfe des oben angeführten Beweissystems nachgewiesen werden konnten. Die Gegenwart von weiteren geringen Beimischungen ist freilich nicht ausgeschlossen.

Die gefundenen Aluminiumtartratindividuen (Tab. 2) sind auch in die Zusammenfassung aufgenommen, und sie (wie auch die Gemische) wurden noch weiter thermisch²⁵ und mit Hilfe von Infrarot-Spektroskopie²³ studiert. Alle in festen Zustände ermittelten komplexen Teilchen wurden mit Ausnahme von Verbindung Al_4T_3 auch in Lösung²⁵ gefunden.

Ich danke meinen ehemaligen Diplomanden, den prom. Chem. *M. Bilková* und *J. Hanzlik* für ihre Hilfe bei der Herstellung der Ausgangsstoffe $AlHT \cdot 3 H_2O$ und $Al_4T_3 \cdot 12 H_2O$.