

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 24.

17. Juni 1910.

Über Metall- und Metalloxydtonerden und ihre Verwertung für katalytische Reaktionen.

Von Dr. M. KLEINSTÜCK.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Kgl. Forstakademie zu Tharandt.)

(Eingeg. d. 21.4. 1910.)

Die Eigenschaft der frisch gefällten Tonerde, sich mit Farbstoffen zu unlöslichen gefärbten Verbindungen, den sog. Lacken, zu vereinigen, ist schon lange bekannt. Die Lackbildung beruht auf Adsorption. Da es sich bei den Adsorptionserscheinungen zunächst um wohl charakterisierte Oberflächenwirkungen handelt, so ist auch für die Größe der Adsorption in erster Linie die Oberflächenentwicklung des betreffenden Adsorbens maßgebend. In dieser Beziehung übertrifft die sog. Fasertonerde alle übrigen Adsorbenzen um ein ganz Beträchtliches¹⁾, und ihre micellare Struktur ermöglicht eine vollkommen homogene Fixierung von Farbstoffen und anderen Stoffklassen kolloider Natur.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Oxydation der Chinagerbsäure zu Chinarot durch Luft wurde ich auf den Gedanken geführt, diese Eigenschaft der Fasertonerde zu verwenden, um Metalle bzw. Metalloxyde auf ihr zu fixieren. Es ist ja bekannt, daß die Wirksamkeit der Luft bzw. des Sauerstoffs durch Überträger, wie fein verteiltes Platin, wesentlich gesteigert werden kann. Das zum Patent angemeldete Verfahren zur Herstellung dieser Metall- und Metalloxydtonerden besteht in der Hauptsache darin, daß man die Lösung eines oder mehrerer Chloride (ev. auch Nitrate oder Acetate) mit Ammoniak versetzt, bis der entstehende Niederschlag eben wieder gelöst ist, dann mit Fasertonerde schüttelt, diese auswässcht, auf dem Wasserbade austrocknet und im Porzellantiegel schwach glüht. Da sich das nach dem Auswaschen etwa noch vorhandene Ammoniumsalz beim Ausglühen restlos verflüchtigt, ist es durch das angegebene Verfahren möglich, vollkommen reine und einheitliche Metall- bzw. Metalloxydtonerden herzustellen, wie solche z. B. als Ausgangsmaterialien zur Erzeugung künstlicher Edelsteine besonders erwünscht sind. Sulfate werden zweckmäßig ganz gemieden, weil hier die Möglichkeit zur Bildung von Alaunen gegeben ist. Das Verfahren der Fixierung erleidet in speziellen Fällen eine zweckmäßige Abänderung, wie sie auch schon durch das chemische Verhalten einzelner Metalle geboten ist. So präpariert man die ammoniakalische Lösung bisweilen mit Ammoniumcarbonat, oft ist auch ein Zusatz von NH_4Cl notwendig, um oxydische Ausscheidungen zu vermeiden. Auch verwendet

man für bestimmte Metalle, z. B. Gold, mit Vorteil eine kolloide Metalllösung. — Die Metall- bzw. Metalloxydtonerden zeigen eine ganz charakteristische Färbung, wobei sich der Farbenton beliebig dadurch abstimmen läßt, daß man von einer mehr oder weniger konz. Lösung ausgeht. So läßt sich z. B. bei der Goldtonerde eine ganze Farbenskala vom zartesten Rosa bis zum leuchtenden Purpur herstellen. Da außerdem die Metalltonerden ganz spezifische katalytische Wirkungen äußern, so hat man es einigermaßen in der Hand, für bestimmte Zwecke geeignete Katalysatoren zu kombinieren.

Ich möchte hier ausdrücklich betonen, daß man statt der Fasertonerde auch andere poröse Formen der Tonerde bzw. der Tone in der oben skizzierten Weise behandeln kann. Man erzielt aber dabei zum Teil recht ungünstige Wirkungen, da die betreffenden Metalle bzw. Metalloxyde viel ungleichmäßiger auf der Tonerde bzw. den Tonen fixiert werden, während das micellare Gefüge der Fasertonerde die vollkommenste Homogenität bei größter Oberflächenentwicklung garantiert.

Ich gebe in folgendem eine Übersicht über die hauptsächlichsten einfachen Metalltonerden.

Name des Metalles	Farbe nach der Adsorption	Farbe nach dem Ausglühen
Kupfer	blau	grünblau
Eisen	gelb	weiß
Mangan	hellgelb	schokoladenbraun
Gold	schwarz	leuchtend rot
Palladium	grau	rötlichbraun
Platin ²⁾	—	graubraun
Chrom	grünblau	ockergelb
Kobalt	mattrosa	graublau
Nickel	mattblau	mattblau
Silber	weiß	weiß

Bei den kombinierten Metalltonerden läßt sich natürlich nur dann von einer Farbe nach der Adsorption sprechen, wenn die Metalle nicht nacheinander auf die Tonerde aufgebracht werden. Ebenso ist die Farbe nach dem Ausglühen abhängig davon, in welchem Mengenverhältnis die betreffenden Metalle auf der Tonerde vorhanden sind. Bei gleichzeitiger Fixierung mehrerer Metalle wird der Farbenton außerdem durch selektive Adsorption bestimmt. Sehr farbenändernd wirkt Mangan. So wird z. B. die Farbe einer Kupfertonerde noch deutlich beeinflußt, wenn die Lösung nur etwa 1% Mangan enthält. Steigt der Prozentsatz nur um ein Geringes, so verdeckt der saftige braune Ton der Mangantonerde völlig die grünblaue Farbe der Kupfertonerde. Von den kombinierten Metalltonerden führe ich folgende an: Cu — Fe, Cu — Mn, Cu — Co, Cu — Pt, Cr — Ag. Interessant ist das Farbenspiel

¹⁾ Vgl. H. Wislicenus, Kolloidzeitschrift 2, Suppl.-Heft 2, XVI.
²⁾ Platintonerde hat H. Wislicenus laut privater Mitteilung dadurch gewonnen, daß er mit PtCl_4 getränktes Fasertonerde durch Erhitzen verglühte.

bei der Kupferkobalttonerde. Die Farbe nach der Adsorption ist grauschwarz, wird beim Ausglühen zunächst tiefdunkelblau, dann graublau und geht schließlich in ein wundervoll leuchtendes Hellblau über.

Etwas Überraschendes hat zunächst die Tatsache, daß Eisen- und Silbertonerde vollkommen farblos sind. Die Gegenwart beider Metalle läßt sich aber leicht durch ihre typischen Reaktionen feststellen. Bei der Eisentonerde gelangt man zu einem völlig gleichen Präparat, wenn man als Ausgangsmaterial eine reine Eisengallustinte wählt. Die Tonerde wird sofort tiefschwarz angefärbt, beim Ausglühen brennt der Gerbstoff ausgezeichnet heraus, und es hinterbleibt ein vollkommen farbloses Substrat, vorausgesetzt, daß man nicht in zu konz. Lösung gearbeitet hat. Diese Eigenschaft läßt sich umgekehrt sehr schön zum Nachweis von Tannin verwerten. Schüttelt man nämlich eine Tanninlösung mit Eisentonerde, so wird diese augenblicklich schön blau angefärbt (Bildung gefärbter Eisentannate auf der Tonerde). Zweckmäßig läßt sich dieser Nachweis in der Weise führen, daß man die Tanninlösung durch ein mit Eisentonerde gefülltes Röhrchen hebt. Man benutzt hierzu mit Vorteil einen Apparat, wie ihn H. Wisslicenus ursprünglich für die Bestimmung von Gerbmaterialien angegeben hat³⁾.

Auf diese Weise erhält man noch einen deutlichen blauen Ring am unteren Ende der Tonerde, wenn bei einer Konzentration von 0,001% etwa 150—200ccm Tanninlösung die Tonerde passieren.

Die Silbertonerde darf man füglich als photochemisches Unikum bezeichnen. Ich möchte hier nur die nackten Tatsachen registrieren, ohne daran irgendwelche Betrachtungen und Vermutungen zu knüpfen. Das farblose Präparat färbt sich am Lichte allmählich schwarzviolett; beim Ausglühen geht die Farbe bald in Braun über, um später wieder völlig weiß zu werden. Am Sonnenlichte beginnt alsbald das Farbenspiel wieder von neuem. In einer Wasserstoffatmosphäre gegliht, nimmt die Silbertonerde eine gelbbraune Farbe an. Beim Liegen an der Luft entsteht allmählich wieder der schwarzviolette Ton, und beim Ausglühen erhält man wiederum ein vollkommen farbloses Präparat. Eigentümlich ist aber, daß sich die Silbertonerde beim Glühen in einem Kohlensäurestrom scheinbar nicht verändert, selbst wenn sie mehrere Stunden dem Lichte ausgesetzt wird. Bringt man aber das Präparat aus der Kohlensäureatmosphäre heraus, so kehrt allmählich der schwarzviolette Farbenton zurück.

Um die Präparate beliebige Zeit in einer Wasserstoff- bzw. Kohlensäureatmosphäre aufzubewahren, eignet sich ein Glasrohr, wie es beistehende Skizze zeigt.



Der Teil zwischen a und b wird so weit mit Silbertonerde gefüllt, daß noch ein geräumiger Kanal bleibt. Darauf leitet man das betreffende Gas durch und schmilzt bei a und b zu, wenn man sicher ist,

dass die Luft durch Wasserstoff bzw. Kohlensäure völlig verdrängt ist.

Anwendung der Metalltonerden zu katalytischen Reaktionen.

1. Oxydation von Methylalkohol. Leitet man über erwärmte Kupfertonerde Dämpfe von Methylalkohol, so wird die Tonerde fast augenblicklich schwarz und gerät bald in lebhaftes Glühen. Die verdichteten Dämpfe reduzieren ammoniakalische Silberlösung außerordentlich stark.

2. Oxydation von Blauholzextrakt. Leitet man in einen wässrigen Auszug nicht fermentierten Blauholzes Luft und setzt der Flüssigkeit etwas Kupfertonerde zu, so geht das Hämatoxylin schnell und vollständig in Hämatein über.

3. Reduktion der Kohlensäure. In Form ihres Alkalibicarbonats wird Kohlensäure in wässriger Lösung durch Wasserstoff (nicht nascierenden!) bei Gegenwart von Palladiumtonerde zu Ameisensäure resp. Formaldehyd reduziert. Um das Reduktionsprodukt zu isolieren, wird die Flüssigkeit mit Phosphorsäure versetzt, die ersten Anteile des Destillates gesondert aufgefangen und nochmals fraktionierte. Mit ammoniakalischer Silberlösung läßt sich dann die Gegenwart reduzierender Agentien feststellen.

4. Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd. Trägt man in eine etwa 10%ige Lösung eine Messerspitze voll Mangantonerde ein, so setzt augenblicklich eine starke Gasentwicklung ein, die nach kurzer Zeit so stürmisch wird, daß die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden gerät. Gleicher ist von der Einwirkung des Braunsteinpulvers bekannt, in geringerem Maße auch bei anderen pulvigen Materialien beobachtet worden. Die anderen oben genannten Metall- bzw. Metalloxydtonerden — ausgenommen Platinerde — zersetzen H_2O_2 nicht so lebhaft oder überhaupt kaum. [A. 91.]

Über die Zusammensetzung des Leinöls.

Von Dr. W. FAHRION.

Auf Grund einer früheren Studie¹⁾ habe ich für die mittlere Zusammensetzung des Leinöls folgende Zahlen angegeben:

Unverseifbares	0,8%
Gesättigte Fettsäuren	8,8,,
Ölsäure	17,5,,
Linolsäure	26,0,,
Linolensäure	10,0,,
Isolinolensäure	33,5,,
Glycerinrest, C_3H_2	4,2,,
	100,0%

Lewkowitsch²⁾ ist nur mit den beiden ersten Zahlen einverstanden. Den Ölsäuregehalt erklärt er für unmöglich, ohne für diese Behauptung Gründe anzugeben, den Linolsäuregehalt für zu niedrig, weil er mit Fokin der Ansicht ist, daß

¹⁾ Diese Z. 16, 1193 (1903).

²⁾ Chemische Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse 2.