

Neuere Arbeiten über die Hydroxyde drei- und vierwertiger Elemente.

Von Dr. FRANZ ADICKES, Tübingen.

(Eingeg. 9. Juli 1928.)

Die Hydroxylverbindungen drei- und vierwertiger Elemente zeigen charakteristische Unterschiede gegenüber denen der zwei- und einwertigen. Sie haben einerseits amphoteren Charakter, können also als Basen wie auch als Säuren wirken. Andererseits bringt die höhere Wertigkeit verwickeltere Verhältnisse; denn es ist vor auszusehen, daß aus den Orthohydroxyden Wasserabspaltungen zu einer großen Zahl von Sauerstoff und Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen führen können, da sie aus einem Molekül wie auch aus mehreren unter Verknüpfung durch Sauerstoffbrücken möglich sind. Bei der Bearbeitung treten noch weitere Schwierigkeiten durch die oft schleimige oder gelartige Beschaffenheit der Niederschläge hinzu. Nach den von Haber¹⁾ entwickelten, durch J. Böhm²⁾ experimentell gestützten Anschauungen kann man sich die Beschaffenheit eines ausfallenden Stoffes als abhängig von dem Verhältnis der Häufungsgeschwindigkeit zur Ordnungsgeschwindigkeit vorstellen. Die Häufungsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der die zunächst aus wenigen Molekülen bestehenden Aggregate wachsen. Sie wird um so größer sein, je mehr die Konzentration des ausfallenden Stoffes dessen Löslichkeit überschritten hat. Hierbei ist auch noch von Bedeutung, daß die kleinen Molekülhaufen viel leichter löslich sind als die Massenkristalle, infolge der freien Oberflächenenergie gegenüber der Lösung, die bei ihnen in Anbetracht ihrer im Verhältnis zur Masse sehr großen Oberfläche stark wirksam ist. Je größer nun dieser Unterschied der beiden Löslichkeiten ist, desto weiter muß offenbar die Konzentration des Stoffes die Löslichkeit der Massenkristalle überschreiten, bis die Substanz zum Ausfallen kommt. Desto größer wird darum die Häufungsgeschwindigkeit sein, wenn einmal die Molekülaggregate über die Größe hinausgewachsen sind, bei der die Oberflächenenergie noch eine Rolle spielt. Da das Konzentrationsgefälle in der Umgebung eines eben entstehenden kleinen Molekülhaufens bei höherer Stoffkonzentration steiler ist, die Diffusion zum Molekülhaufen hin also schneller, muß dieser Vorgang bei leicht löslichen Stoffen von besonderem Einfluß auf die Häufungsgeschwindigkeit sein.

Die Ordnungsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der die Moleküle in den Aggregaten die energieärmere, stabile, gittermäßige Anordnung einnehmen. Eine hohe Ordnungsgeschwindigkeit wird man bei heteropolaren Verbindungen oder bei Dipolen erwarten dürfen. Gering wird sie bei sperrigen Molekülen und bei solchen sein, die eine gleichnamig geladene Außenschale ausbilden. Denn die letzteren werden sich gegenseitig abstoßen. Auch auf die Häufungsgeschwindigkeit wird das mindernd einwirken. Solche Schalenstruktur ist wohl bei vierwertigen Hydroxyden anzunehmen, deren vier positiv geladene Wasserstoffatome eine äußere positiv geladene Schale bilden werden. Diese Bedingungen entscheiden über die kristalline oder nicht

kristalline Beschaffenheit eines Niederschlages. Es gibt aber sandige Niederschläge, die amorph sind, und ebenso typische Gele, die kristallin sind. Hier kann nicht das Aussehen, sondern nur das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Röntgeninterferenzen entscheiden.

In der selektiven Ionenadsorption an größere Molekülhaufen haben wir den Grund für die Bildung schleimiger und gelartiger Niederschläge zu sehen. Denn so entsteht eine gleichnamige Ladung auf der ganzen Haufenoberfläche, die die Bedeckung mit einer Wasserschale zur Folge hat, in der die dipoligen Wassermoleküle entsprechend gerichtet sind. So wird eine weitere Vereinigung der Molekülhaufen erschwert. Diese Vorgänge werden offenbar wieder begünstigt durch die bei den drei- und vierwertigen Hydroxyden wahrscheinlich schon gleichnamig geladene Moleküloberfläche. Bei langsamer Häufungsgeschwindigkeit werden so kolloidale Lösungen entstehen. Ob die Molekülanordnung in den Molekülhaufen gittermäßig ist oder nicht, spielt für die kolloidale Beschaffenheit nur mittelbar durch die Änderung der Ionenadsorption eine Rolle. Bei Dipolen wird nur bei gittermäßiger Anordnung eine gleiche Beschaffenheit und damit eine gleichsinnige Ionenadsorption der ganzen Molekülhaufenoberfläche entstehen.

Die Untersuchung einer typischen Hydroxylverbindung eines vierwertigen Elementes, des Kieselsäurehydrates in Gelform, hatte van Bemmelen³⁾ 1896 und Zsigmondy⁴⁾ 1911 dazu geführt, hier die chemische Bindung von Wasser zu verneinen.

Zur Unterscheidung von chemisch und von physikalisch gebundenem Wasser sind verschiedene Methoden angewandt worden. Man kann die Entwässerung der Substanz bei gleichbleibender Temperatur und stufenweise vermindertem Wasserdampfdruck studieren. Wird der Dampfdruck in der Gasphase kleiner als der der Substanz, so muß sie Wasser abgeben und zerfallen. Während man bei physikalisch gebundenem Wasser eine kontinuierliche Entwässerungskurve bekommen wird, muß bei chemisch gebundenem Wasser eine Stufe auftreten, da das Hydrat über größere Druckintervalle beständig bleibt. Sind auch niedrigere Hydrate beständig, wird die Kurve treppenförmig.

Eine andere Möglichkeit ist, bei konstantem Dampfdruck die Temperatur zu verändern. Auch so wird ein definierter Punkt erreicht werden, wo der Dampfdruck der Substanz größer wird als der der Gasphase und Zersetzung eintreten muß. Wieder zeigt die Temperatur-Wassergehalt-Kurve im Falle von Verbindungen Knickpunkte. Da man die Temperatur steigert, können labile Zwischenstufen, die nur bei tiefer Temperatur beständig sind, unter Umständen nicht zum Ausdruck kommen.

Endlich kann man auch die Zeit messen, in der das Wasser an einen Luftstrom von konstanter Temperatur und konstantem Wasserdampfdruck abgegeben wird. Durch Erhöhung der Temperatur läßt sich das Existenzgebiet der Verbindung weiter abtasten.

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1717 [1922]. Naturwiss. 1925, 1007.

²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 132, 1 [1923]; 149, 203 [1925].

³⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 13, 233 [1897]; 18, 98 [1898].

⁴⁾ Ebenda 71, 356 [1911].

Die vierte Möglichkeit, chemisch und physikalisch gebundenes Wasser zu unterscheiden, ist die, durch eine leicht entfernbare Flüssigkeit das nicht chemisch gebundene Wasser auszuwaschen. Man benützt wasserfreies Aceton, das dann durch Petroläther verdrängt wird, der im Vakuum leicht zu entfernen ist. Dies Verfahren kann schonend und schnell bei niedriger Temperatur ausgeführt werden.

Auf ganz anderem Wege versuchten endlich Foote und Saxton⁹⁾ eine Bestimmung des Hydratwassers: Läßt man im Dilatometer ein Gel gefrieren, so wird das chemisch gebundene Wasser nicht fest werden und läßt sich aus der Volumzunahme und dem Gesamtwassergehalt berechnen.

Die neueren Untersuchungen haben nun gezeigt, daß etwa vorhandene Hydrate bei der Entwässerung von Gelen nach der isothermen und der isobaren Methode gar nicht zum Ausdruck kommen können. Denn große Teile des nicht chemisch gebundenen Wassers werden an der ungeheuren Oberfläche getrockneter Gele so fest gebunden, daß sie erst bei niedrigem Dampfdruck oder hoher Temperatur allmählich abgegeben werden. Andererseits ist der Dampfdruck der Hydrate selbst bei geringer Teilchengröße erhöht bzw. die Zersetzungstemperatur erniedrigt. Beides muß sich dahin auswirken, daß in der Entwässerungskurve keine Stufen ausgebildet werden. Die großen Oberflächenkräfte eines getrockneten Geles werden durch die von Zsigmondy¹⁰⁾ und seinen Schülern festgestellte Adsorption von Benzoldämpfen illustriert.

Will man auf Kieselsäurehydrate fahnden, dann hat man es leichter, wenn man solche gallertigen Niederschläge vermeiden kann. Man wird so zu ganz anderen Resultaten gelangen. Tschermak⁷⁾ glaubte schon 1905 aus der Wasserabgabe von Gelen aus natürlichen Silicaten, die allerdings Monate zur Zersetzung benötigen, die Existenz von Kieselsäuren bewiesen zu haben, was aber wieder bestritten wurde⁸⁾. R. Schwarz⁹⁾ ging nun von wohldefinierten, festen Alkalisilicaten aus, die er aus Siliciumdioxid und Natriumcarbonat oder Bicarbonat durch Zusammenschmelzen herstellte. So erhält er kristallisiertes Na_2SiO_3 und das glasige $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, das aber nach 50stündigem Erhitzen auch kristallisiert. Die Existenz dieser Salze ist mittlerweile sowohl röntgenographisch¹⁰⁾ wie aus Schmelzdiagrammen $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ festgestellt¹¹⁾. Bei 15° werden dann die fein gepulverten Salze in 80%ige Schwefelsäure eingetragen. Nach 1–3 Stunden gießt man sie in 5 l Wasser, wobei sich die Kieselsäuren als feine Pulver absetzen. Sie sind nur durch Zehntelprozent Natriumsulfat verunreinigt und nach dem Abpressen ist ihr Wassergehalt nur etwa 5% höher als der berechnete.

Die so hergestellte Metasäure H_2SiO_3 ist röntgenographisch amorph, woran möglicherweise aber ihre Unbeständigkeit bei Zimmertemperatur schuld ist, da sich bei der Aufnahme eine Erwärmung nicht vermeiden läßt. Sie ist Aceton gegenüber bei 0° beständig und kann so wasserfrei erhalten werden. Auch über

50%iger Schwefelsäure ist sie bei dieser Temperatur haltbar. Bei der isothermen Entwässerung des Rohproduktes bei 0° bleibt stets ein Rest Wasser zurück, und zwar adsorptiv gebunden, denn mit Aceton vollkommen entwässerte Säure nimmt unter denselben Bedingungen fast ebensoviel Wasser wieder auf. Erzwingt man durch Dampfdruckverminderung schließlich die Wasserabgabe, dann wird auch schon ein Teil der Metasäure selbst zersetzt. Die Entwässerungskurve zeigt darum nicht eine horizontale, sondern nur eine schräge Stufe.

Viel beständiger ist die Dikieselsäure. Das Debey-Scherrer-Diagramm zeigt charakteristische Interferenzen, sie ist also kristallin. Ihre isotherme Entwässerungskurve bei abnehmendem Dampfdruck zeigt ähnliche Verhältnisse. Auch hier nimmt mit Aceton wasserfrei erhaltene Säure bei den Dampfdrücken der Kurvenstufe wieder Wasser auf.

Zwei weitere Kieselsäuren, die Granatsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und die Trisäure $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, die Schwarz beim Abbau der Metasäure wie auch aus den betreffenden Salzen erhalten zu haben glaubte, erwiesen sich nach ihrer isothermen Entwässerungskurve, ihren Röntgenbildern und denen ihrer Salze als Gemische von Meta- und Disäure bzw. der letzteren und Quarz.

W. Biltz¹²⁾, der das Verhalten der nach Schwarz hergestellten Kieselhydrate gegenüber flüssigem Ammoniak studierte, konnte diese Resultate bestätigen. Quarz reagiert nicht mit Ammoniak. In den Hydraten ist aber nach seinen Anschauungen das Gitter durch das Hydratwasser so weit aufgeweitet, daß es Ammoniak aufnehmen kann. In einer sinnreichen Apparatur behandelt er die noch feuchten Kieselsäuren wiederholt mit flüssigem Ammoniak, das zugleich trocknend und substituierend wirkt. Aus der Metakieselsäure $6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhält er bei Zimmertemperatur die Verbindung $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$. Röntgenographisch zeigt sie eine schwache Ausbildung von Interferenzen. Diese Verbindung kann maximal noch 2NH_3 anlagern. Die Untersuchung wurde im Tensieudiometer durchgeführt, einer Apparatur von G. Hüttig¹³⁾, die die Messung der Gasaufnahme oder Abgabe einer Substanz durch Messung des Druckes einer über der Substanz eingeschlossenen, bekannten Gasmenge in dem bekannten Volumen der Apparatur gestattet. Indem er die isothermen Dampfdruckkurven bei verschiedenen Temperaturen aufnahm, fand er folgende Verbindungen: $6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{NH}_3$ bei -78° ; mit nur 3NH_3 bei -40° ; mit 2NH_3 bei 0° und mit 1NH_3 bei $+20^\circ$ und $+56^\circ$. Es findet also ein stufenweiser Abbau des Tetramins statt, das durch Substitution von vier Wassermolekülen entstanden ist. Die einfachste Formel für die Molekülgröße ist also $6\text{SiO}_2 \cdot \dots$. Die naheliegende Erklärung dieser Substanzen als Ammoniumsalze der Trikeselsäure $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ verwirft Biltz, da die maximale NH_3 -Anlagerung nicht der Zahl der vorhandenen Wasserstoffatome entspricht und mit Wasser nicht Hydrolyse sondern Substitution eintritt.

Ein ganz anderes Bild zeigt die Dikieselsäure, $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nimmt maximal 3NH_3 auf, ohne Substitution. Die Abgabe des Ammoniaks erfolgt hier aber nicht stufenweise, sondern kontinuierlich. Überraschend ist nun, daß die Dikieselsäure, die man durch Entwässerung von Metakieselsäure erhält, und deren Verhalten beim isobaren Abbau sich genau dem der Dikieselsäure aus dikieselsaurem Salz anschließt, mit Ammoniak alle die Stufen der Amminverbindungen gibt, die die Metasäure entstehen läßt. Diese Verhältnisse sind noch ungeklärt.

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1103 [1917].

¹⁰⁾ Anderson, Ztschr. physikal. Chem. 88, 191 [1918].

⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 53, 349 [1905].

⁸⁾ Mügge, Ztbl. Mineral. 1908, 129. Löwenstein, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 63, 70 [1909].

⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1477 [1924]; 58, 73 [1925]; 60, 1111, 2263 [1927]. Ztschr. Elektrochem. 32, 415.

¹⁰⁾ W. Biltz, Ztschr. Elektrochem. 33, 491 [1927].

¹¹⁾ Morey u. Bowen, Journ. Physikal. Chem. 28, 1167 [1924].

¹²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 114, 163 [1920].

In den Lösungen der Alkalisalze dieser beiden Säuren fand Schwarz den Grad der Hydrolyse nicht groß, nämlich 25% in der $\frac{1}{10}$ -Metasilicatlösung und 6% in der des Disilicats. Er konnte die Ionen SiO_3^{2-} und $\text{Si}_2\text{O}_7^{4-}$ durch Fällung mit Silber- oder Bariumsatz nachweisen. Niemals wurden SiO_4^{4-} Ionen erhalten. Zu fast denselben Ergebnissen bezüglich des Hydrolysegrades war G. Hägg¹³⁾ schon kurz zuvor gekommen. Auch in reiner Metasilicatlösung entstehen durch Hydrolyse Disilicationen $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_4\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH}$, deren Entstehen durch Lauge zurückgedrängt werden kann. Aus den verschiedenen Gelen konnte nach der Acetonmethode alles Wasser bis auf das der Disäure zukommende entfernt werden. Es ist also so gut wie sicher, daß diese Säure das chemische Individuum der Kieselsäuregele darstellt.

Zu einer ganz anderen Art von Kieselsäuren sind Willstätter, Kraut und Lobinger¹⁴⁾ gekommen. Schon F. Mylius und E. Goschuff¹⁵⁾ beschreiben 1906 eine als α -Säuren bezeichnete Art mono- oder oligomolarer Kieselsäuren im Gegensatz zu polymolekularen β -Säuren. Diese α -Säuren haben ganz andere Eigenschaften, sie sind wasserlöslich, ja mit Wasserdampf flüchtig und gehen durch Membranen hindurch. Durch Eiweißlösung werden sie nicht gefällt. Sie sind also wohl die ersten Produkte bei der Zersetzung von Siliciumtetrachlorid mit kaltem Wasser wie bei der Zersetzung von Alkalisilicaten mit verdünnter Salzsäure. Die beste Darstellung ist bisher so, daß man nach E. Ebler und M. Fellner¹⁶⁾ Siliciumtetrachlorid dampfförmig mittels eines Luftstromes in Wasser von 0–1° einleitet. Die Hauptmenge der Salzsäure muß sofort mit Silberoxyd gefällt werden. Die Entfernung des Restes durch Dialyse ist sehr verlustreich. Die Lösungen lassen sich im Hochvakuum nur bis zu 7% eindampfen, dann gelatinieren sie. Bei niedriger Temperatur sind sie tagelang haltbar. Allmählich entstehen, wie die Fällbarkeit durch Eiweiß zeigt, β -Säuren. Welche Molekül- oder Ionenarten in diesen Lösungen sind, ist noch ungeklärt.

Wir wenden uns nun zu einem typischen Vertreter der dreiwertigen Elemente, dem Aluminium. Seine Hydroxyde sind in der letzten Zeit besonders wichtig geworden, weil es mit ihrer Hilfe gelang, Enzyme auf dem Wege der Adsorption aus verdünnten Lösungen anzureichern. Hierbei zeigte es sich, daß je nach den Darstellungsbedingungen Fällungen mit ganz verschiedenen Eigenschaften entstehen bezüglich der Löslichkeit in Säuren und Basen sowohl wie in der Adsorption von Enzymen und hier besonders in der spezifischen Adsorption für diese oder jene Enzyme. Diese Verschiedenheiten können nach Meinung von Willstätter und Kraut nicht durch physikalische oder kolloidchemische Eigenschaftsänderungen der Hydroxyde begründet sein, sondern müssen in der chemischen Natur der in den Hydrogelen enthaltenen Hydroxyde liegen. Das führte zu einer Reihe von Arbeiten¹⁷⁾, in der die Autoren möglichst wohlcharakterisierte einheitliche Sorten herzustellen und zu analysieren suchten. Hier handelt es sich geradeswegs darum, in den Hydrogelen den chemischen Individuen nachzugehen, wobei man

allen den Komplizierungen, die durch die Gelstruktur bedingt sind, nicht durch Herstellung möglichst wenig gelartiger Niederschläge entkommen kann. Willstätter und Kraut halten die Dilatometermethode nicht für sicher, solange man nicht weiß, ob eigentlich adsorbiertes Wasser fest wird oder nicht. Was den isothermen Abbau betrifft, so sahen wir schon bei den doch noch nicht gelförmigen Kieselsäuren von Schwarz, daß das adsorbierte Wasser zum Teil erst mit dem chemisch gebundenen zusammen abgegeben wurde. Noch viel mehr wird das bei den vorliegenden Gelen der Fall sein. Es muß sich um so mehr bemerkbar machen, je mehr einerseits die adsorbierende Oberfläche entwickelt ist, andererseits die Zersetzungstemperatur des Hydrates durch die Teilchenkleinheit erniedrigt wird. Sind vollends die Gele aus verschiedenen Hydratstufen zusammengesetzt infolge unzureichender Darstellungsweise, so überdecken sich die Vorgänge so stark, daß nichts mehr zu erkennen ist. Dasselbe gilt für die isobare Entwässerung von Gelen. Willstätter und Kraut wenden die Acetontrocknung an und die Aufnahme der Entwässerungszeiten bei verschiedenen konstanten Temperaturen in einem Luftstrom von konstantem Wasserdampfdruck. Mit Recht wendet Zsigmondy¹⁸⁾ auch gegen diese Methoden ein, daß auch hier bei Uneinheitlichkeit des Stoffes, sei sie durch Zersetzung oder Darstellung bedingt, nichts zu entnehmen sein wird. Und bei der Acetontrocknung bei tiefer Temperatur sei nicht gesagt, daß das adsorbierte Wasser, das doch zum Mindesten zäher werde, sich vollkommen auswaschen lasse. Namentlich auch Hüttig¹⁹⁾ verlangt noch weitgehende Sicherstellung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Präparate, besonders bei den Zinnsäuren. Hier glaubt er durch die Aufnahme des Zustandsdiagrammes Zinndioxyd/Wasser nachgewiesen zu haben, daß keine Hydrate bestehen. Es läßt sich aber die von Hüttig verlangte kontinuierliche Veränderung der präparativen Bedingungen, bei der keine oder eine diskontinuierliche Eigenschaftsänderung erfolgen soll, wohl kaum durchführen, wegen der damit verbundenen Gefahr, Gemische verschiedener Körper zu erhalten. Auf die speziellen Meinungsverschiedenheiten²⁰⁾ beim Zinn, bei dem die Verhältnisse besonders kompliziert und ungeklärt sind, kann hier nicht eingegangen werden.

Das Vorhandensein von Hydroxyden in den Hydrogelen des Aluminiums ist nicht zu bestreiten. Hier kommen ja auch in der Natar Hydroxyde vor, die also während geologischer Zeiträume ihre Beständigkeit bewiesen haben. Nach den Arbeiten von Böhm²¹⁾ und Haber²²⁾ gibt es die beiden kristallographisch verschiedenen, aber in sich gittermäßig gleichartigen Reihen

α -Reihe		γ -Reihe
fehlt	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hydrargillit
Diaspor	AlO_2H	Bauxit
Korund	Al_2O_3	γ -Aluminiumoxyd

Bei 200° verwandeln sich Hydrargillit und Aluminiumoxyd, mit Wasser im Autoklaven erhitzt, in Bauxit, der zwar gallertig, aber röntgenographisch kristallin ist. Die Vereinigung von chemischer und röntgenographischer Untersuchung ergab ferner für reinsten, natürlichen Bauxit entgegen der bisherigen Ansicht die Zusammen-

¹³⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chemie 155, 21 [1926]; vgl. auch R. W. Harman, Journ. physical. Chem. 29, 1155 [1925], 30, 359 [1926], u. V. R. Main, ebenda 30, 535 [1926].

¹⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2462 [1925].

¹⁵⁾ Ebenda 39, 116 [1906].

¹⁶⁾ Ebenda 44, 1915 [1911].

¹⁷⁾ Ebenda 56, 149, 1117 [1923]; 57, 58, 1082 [1924]; 58, 2448, 2458 [1925]; 59, 2541 [1926].

¹⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 467 [1927].

¹⁹⁾ Ebenda 60, 1029 [1927].

²⁰⁾ Gutbier, Hüttig u. Döbling, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1232 [1926]. Hüttig u. Döbling, ebenda 60, 1029 [1927]. Willstätter, Kraut u. Fremery, ebenda 57, 63, 1491 [1924]. Kraut, ebenda 59, 2541 [1926].

setzung AlO_2H . Heiß gefälltes Aluminiumhydroxyd enthält Bauxit, indem es beim Altern unter Wasser bei über 100° vollkommen übergeht. Kalte Fällungen sind amorph. Als künstlicher Hydrargillit erwies sich das Aluminiumhydroxyd, das sich nach B o n s d o r f²¹⁾ aus mit kalt gefälltem Hydroxyd übersättigten Aluminiumlösungen bei tagelangem Stehen ausscheidet.

Willstätter und Kraut fanden auch in den Aluminiumhydroxydgelen, wenn man sie mit wässrigem Ammoniak im Einschlußrohr unter rascher Temperatursteigerung auf 250° erhitzt, das Metahydroxyd²²⁾ AlO_2H . Es ist dann ein graustichiges, eher plastisches als flockiges Gel, das weder basische noch saure Eigenschaften hat. Es löst sich weder kalt noch warm in verdünnter oder konzentrierter Salzsäure und ebensowenig in 4%iger Natronlauge. Diese chemische Indifferenz beruht nicht auf dem Dispersitätsgrad, da andere gröber disperse Aluminiumhydroxyde viel reaktionsfähiger sind. Das Wasser ist chemisch gebunden, denn das Hydroxyd ist im trockenen Luftstrom in einem Bereich von über 200° (bis 221°) beständig. Seine spezifische Adsorptionsfähigkeit ist aufs höchste ausgebildet. Aus einer Saccharase und Maltaselösung adsorbiert es Maltase 5mal schlechter, Saccharase aber 25mal schlechter als gewöhnliches Tonerdegel. Beim Erhitzen im trockenen Luftstrom zeigen auch die anderen Sorten von Aluminiumhydroxydgelen über 210° in den Entwässerungskurven Stufen von etwa 30° bei Zusammensetzungen, die dem Metahydroxyd sehr nahe kommen, wobei anscheinend Aluminiumoxyd oder Polyhydroxyde nebenher entstehen.

Viel komplizierter liegen die Verhältnisse bei den Ortho-aluminiumhydroxyd enthaltenden Gelen²³⁾. Man erhält sie durch Ausfällen bei äußerst schwacher Hydroxylionen-Konzentration. Das erste

Produkt, bei schnellem Auswaschen nach der Fällung bei 58° erhalten, hat acetontrocken die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$. Man fällt mit viel Ammoniak, wobei die Hydroxylionen-Konzentration durch Ammonsalze niedrig gehalten wird. Bei Verwendung von weniger Ammoniak behält das Gel auch gegenüber Aceton noch Wasser. Diese erste Fällung wird als α -Form bezeichnet. Bald verwandelt sie sich unter Wasserverlust in eine β -Form, weswegen es auf große Schnelligkeit bei der präparativen Darstellung ankommt. Hierbei wird aus einer flockigen Suspension ein gelbstichiges, kompaktes, plastisches Gel. Nach Monaten hat sich schließlich aus der β -Form eine dritte Art gebildet, die als γ -Form bezeichnet wird. Dieses Gel ist wieder weiß, flockig und nur etwas plastisch. Beim Erwärmen mit Ammoniak werden α und γ grobdispers, also mineralisiert, unter Erhaltung der Zusammensetzung, β liefert ein wasserärmeres, graustichig gelbliches, ziemlich kompaktes, plastisches Gel, $4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Bei der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ nehmen die basischen und sauren Eigenschaften stark ab. α ist in 0,1%iger Salzsäure und 0,4%iger Natronlauge kalt löslich, γ sogar in 20%iger Salzsäure und 4%iger Natronlauge unlöslich. Dies kann nicht auf dem verschiedenen Dispersitätsgrad beruhen, da die drei Formen Invertin ungefähr gleich adsorbieren, was bei sehr verschiedenem Dispersitätsgrad nicht möglich wäre. Das Tetraaluminiumhydroxyd ist noch reaktionsunfähiger als γ . β ist wahrscheinlich ein Hydrat eines Polyaluminiumhydroxydes, α und γ entsprechen der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$ und sind entweder auf Isomerie oder Polymorphie zurückzuführen. γ ist die beständigste Form, aus β entsteht sie offenbar durch Hydrolyse.

Man ersieht schon aus den hier kurz wiedergegebenen Resultaten, wie auch auf dem Gebiete der Erforschung der Hydroxyde drei- und vierwertiger Elemente die Wiederaufnahme der Bearbeitung alter Probleme mit neuen und verfeinerten Methoden zu den schönsten Ergebnissen geführt hat. [A. 185.]

Geht Quecksilber aus Saatgut-Beizmitteln in das geerntete Korn und in das Mehl über?

Von Professor Dr. ALFRED STOCK und Dr. WILHELM ZIMMERMANN.

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 30. November 1928.)

Auf diese Frage führte uns die Beobachtung¹⁾, daß sich gelegentlich Spuren Quecksilber — wenige hunderttausendstel Milligramm (hundertstel γ) täglich — in den Ausscheidungen von Personen fanden, welche keine Amalgam-Zahnfüllungen besaßen und auch sonst keine erkennbare Gelegenheit zum Aufnehmen von Quecksilber hatten. Es blieb nur die Annahme, daß sie es sich mit der Nahrung einverleibten. In der Tat konnten wir in manchem käuflichen Mehl und Backwerk Quecksilber nachweisen; z. B. ergab die Analyse einiger Proben: in 60 g Weizenmehl kein Hg; in 85 g Roggenbrot kein Hg; in 100 g anderem Roggenbrot 0,01 γ Hg; in 50 g Weizenbrot 0,005 γ Hg; in 81 g desgl. kein Hg; in 100 g desgl. 0,02 γ Hg; in 57 g Zwieback kein Hg. Der Zusammenhang mit den quecksilberhaltigen Saatgut-Beizmitteln, die von der Landwirtschaft zur Verminderung der Schäden durch Steinbrand usw. in immer steigendem, heute schon überaus großem Umfange angewendet werden, lag nahe.

Bei der experimentellen Prüfung der Frage unterstützte uns die Badische Landwirtschaftskammer, wofür wir besonders Herrn Oberlandwirtschaftsrat Meisner zu Dank verpflichtet sind. Sie stellte uns Gerste (G.) und Hafer (H.) zur Verfügung, die auf ihrem Versuchsfeld in Forchheim bei Karlsruhe aus gebeiztem Saatgut im Sommer 1928 gezogen wurden.

Zur Quecksilberbestimmung dienten die jüngst beschriebenen Verfahren²⁾; über 0,05 γ Hg wurde mit Diphenylcarbazon³⁾ kolorimetriert, noch kleinere Mengen, bis hinab zu 0,005 γ , in Form von HgJ_2 unter dem Mikroskop geschätzt. An der Grenze der Bestimmbarkeit sind die quantitativen Angaben natürlich mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. Am Vorhandensein des Quecksilbers ließ die unmittelbare Beobachtung der Metallkügelchen oder des ebenso unverkennbaren roten Jodides in keinem Falle Zweifel. Die pflanz-

²⁾ A. Stock u. W. Zimmermann, Ztschr. angew. Chem. 41, 547 [1928].

³⁾ Das Präparat ist jetzt von E. Merck, Darmstadt, oder von Dr. Fraenkel u. Dr. Landau, Berlin N 54, zu beziehen.

¹⁾ Vgl. A. Stock, Ztschr. angew. Chem. 41, 670 u. 671 [1928].