

Si vero supernataverit, signum foemellae erit.“ Hier wird also das spezifische Gewicht von Körperflüssigkeiten herangezogen. Mag uns das noch so unbewiesen erscheinen, so ist es dennoch auffallend, daß auch dabei wieder der Harn eine Rolle spielt.

Diese alten Autoren waren also nicht so dumm, wie sie für uns aussahen, bevor die Sexualhormone entdeckt wurden. Sie hatten ganz richtig beobachtet, daß es mit dem Harn der Schwangeren seine besondere Bewandnis hat.

Wenn auch fraglich ist, ob man das Geschlecht des zu erwartenden Kindes vorausbestimmen kann, so hat sich doch die auf der Wirkung der Hormone beruhende Schwangerschaftsdiagnose bewährt. Hierin, wie in den bekannten Versuchen von *Schoeller* und *Goebel*, welche fanden, daß Östrushormon (Progynon), nach *Butenandt* aus dem Harn schwangerer Frauen gewonnen, das Wachstum von Pflanzen beschleunigt, liegt eine erstaunliche Bestätigung uralter Weisheit. [A. 33.]

Aluminogel, dessen Herstellung und Eigenschaften.

Von Dr.-Ing. H. BRÜCKNER und Dipl.-Ing. L. HIRTH.

Mitteilung aus dem Gasinstitut an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 24. April 1936.)

Für die Trocknung von Luft oder anderen Gasen mit festen Adsorptionsmitteln hat bisher fast ausschließlich amorphe hydrationsfähige Kieselsäure (Kieselsäuregel) Anwendung gefunden. Sonstige feste Adsorbentien für Wasserdampf mit gleichem Trocknungswirkungsgrad sind bisher nicht zugänglich gewesen, wenn auch in der Patentliteratur verschiedene Hinweise für die Verwendbarkeit von Aluminiumoxyd enthaltenden Produkten, wie von entwässertem Bauxit, Ton und ähnlichen Erden zu finden sind. Nähere Mitteilungen über die Brauchbarkeit derartiger Stoffe, die sie dem Kieselsäuregel gleichwertig machen, sind jedoch nicht bekanntgeworden.

Gefälltes Aluminiumhydroxyd, zu festen Stücken gepreßt und in dieser Form auf Dunkelrotglut (500–600°) erhitzt, ist als Trockenmittel von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen¹⁾ vorgeschlagen worden. Ein Activated Alumina, als „neues Adsorptionsmittel“ für die Industrie, wird auch von der Aluminium Company of America zur Trocknung, Reinigung, Teiladsorption von Gasen, zur Entwässerung und Reinigung von Flüssigkeiten, als Kontakt und Kontaktträger mit den verschiedensten Verwendungsmöglichkeiten angeboten.

Herstellung von Aluminogel.

Die Herstellung von aktivem Aluminiumoxydhydrat kann durch Ausfällen aus Aluminiumchlorid- oder Aluminiumsulfatlösungen mit Ammoniak, Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen des Hydroxyds erfolgen. Man erhält so jedoch i. allg. ein Oxydhydrat, dessen Kristalle im trockenen Filterkuchen nur lose zusammenhängen. Durch Pressen auf etwa 50–100 at kann dieses Oxydhydrat in Formlinge gebracht werden, die zur Gastrocknung geeignet sind.

In der vorliegenden Arbeit wird nunmehr über ein Verfahren berichtet, unter welchen Fällungsbedingungen man das Aluminiumoxydhydrat in einer kolloiden Form ausfällen kann, so daß das getrocknete Gel eine glasige harte Struktur ähnlich dem Kieselsäuregel aufweist. Ein so hergestelltes Gel hat vor dem gepreßten Produkt den Vorzug einer größeren Zahl engerer Poren und einer größeren aktiven Oberfläche. Beim Ausfällen des Oxydhydrates aus Aluminiumsalzlösungen verschiedener Konzentration mit steigendem Ammoniaküberschuß ergab sich als obere Grenzkonzentration an Aluminiumionen etwa 2%, unabhängig davon, ob die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze erfolgt. Ferner ist ein Überschuß von etwa 25% Ammoniak erforderlich. Nach Absitzen des Niederschlages wird dieser baldmöglichst durch mehrmalige Dekantation ausgewaschen, auf einer Nutsche abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet, um eine Alterung und damit ein Kristallinwerden des Gels zu vermeiden.

Fällt man mit kleinerem Ammoniaküberschuß oder verwendet man zur Fällung eine konzentriertere Salzlösung,

dann schließt das amorphe Gel — je nach der Abweichung von obigen Fällungsbedingungen — mehr oder weniger zahlreiche Oxydhydratkriställchen ein, wodurch die Festigkeit des vollständig getrockneten Gels stark vermindert wird. Zum Auswaschen verwendet man wegen der besseren Löslichkeit der Ammoniumsalze heißes Wasser, außerdem wird dadurch die Filtrationsgeschwindigkeit stark heraufgesetzt.

Um ein zu starkes Zerspringen des Filterkuchens beim Trocknen zu verhindern, muß langsam bei nur wenig erhöhter Temperatur getrocknet werden. Die Trocknungsdauer läßt sich wesentlich verkürzen, wenn man das ausgewaschene Koagulat mit Methanol oder Äthanol zwecks Austausch der Restnässe nachwäscht.

Das auf diese Weise erhaltene Aluminogel ist glasartig, ziemlich durchsichtig, hart, gegen Abrieb außerordentlich beständig und kann infolge seiner Sprödigkeit leicht in jede gewünschte Körnung zerkleinert werden. Das Schüttgewicht von auf 2–3 mm gekörntem, bei 300° getrocknetem (aktiviertem) Aluminogel beträgt 750 kg/m³, von Kieselsäuregel etwa 550 kg/m³.

Nach vollständiger Abtrocknung werden sowohl die kristallinen Preßlinge als auch das amorphe Aluminogel zur Befreiung von dem größten Teil des Hydratwassers durch etwa dreistündiges Erhitzen auf 200–600° aktiviert.

Es ist somit möglich, durch Einhaltung der obigen Reaktionsbedingungen ein vollkommen amorphes Aluminiumoxydhydrat zu erhalten, während das bisher bekannte körnige Aluminiumoxydhydrat, wie es auch beim Bauxitaufschluß erhalten wird, kristalline Struktur (γ -Al₂O₃) aufweist. Durch Erhitzen bis etwa 800° wird die Struktur des amorphen Gels oder des γ -Al₂O₃ nicht verändert, sondern nur der größte Teil des chemisch als Hydrat gebundenen Wassers abgespalten. Bei Temperaturen über 800° werden das amorphe Oxydhydrat sowie das γ -Al₂O₃ allmählich, vollständig bei 1200°, in inaktives (totgebranntes) α -Al₂O₃ (Korund) umgewandelt, das daraufhin vollkommen wasserfrei ist und beim Stehen an der Luft gewichtskonstant bleibt. Die Wasseraufnahme des entwässerten Gels erfolgt nach *J. N. Frers*²⁾ rein adsorptiv, es tritt dabei keine Hydratation ein; diese wird erst durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf etwa 200° erreicht.

Untersuchungen über das Adsorptionsvermögen von Aluminogel für Wasserdampf aus ruhendem Gas (Luft).

Zum Vergleich der Trockenwirkung des amorphen Aluminogels mit kristallinen Preßlingen und anderen bekannten Trockenmitteln, sowie zur Feststellung des Einflusses der Aktivierungstemperatur auf die Trockenwirkung wurden bei verschiedenen Temperaturen aktivierte Proben von 5 g in einem geschlossenen Raum bei 20° dem Wasserdampfdruck einer 10%igen Schwefelsäure (diese entspricht einer Dampfdruckerniedrigung des Wassers von

¹⁾ D. R. P. 405238.

²⁾ Z. analyt. Chem. 95, 113 [1933].

17,5 auf 16,6 mm Hg) ausgesetzt und deren Wasseraufnahmen in bestimmten Zeiträumen gemessen.

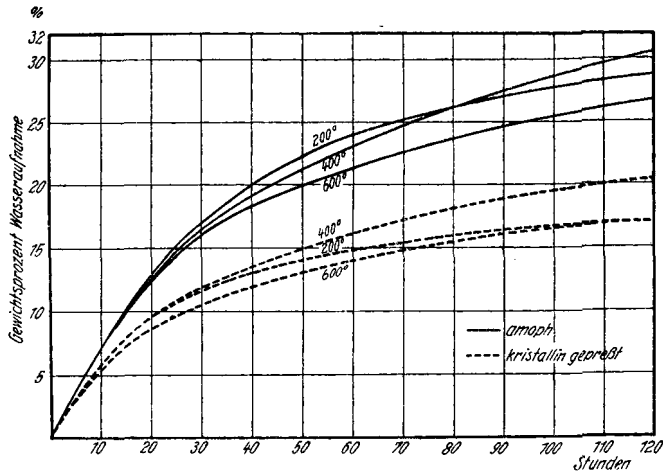


Abb. 1. Geschwindigkeit der Wasserdampfadsorption von amorphem und kristallinem Aluminogel.

Abb. 1 zeigt vergleichsweise die Trockenwirkung von amorphem Aluminogel und kristallinen Preßlingen bei einer Aktivierungstemperatur von 200, 400 und 600°. Sowohl Adsorptionsgeschwindigkeit wie Gesamtaufnahmevermögen sind beim amorphen Aluminogel erheblich höher als bei dem kristallinen gepreßten Produkt. Nach einer Einwirkungsdauer von 100 h kann man noch eine wesentlich größere Trocknungswirkung des amorphen Gels feststellen. Im Beginn ist die Wasserdampfadsorption des bei 200° getrockneten Aluminiumoxydhydrats am höchsten, sie bleibt jedoch nach einiger Zeit unter der des bei 400° getrockneten zurück. Bei einer Trocknungstemperatur von 600° tritt bereits eine Oberflächenverkleinerung und Verringerung der Aktivität ein. Die gesamte Versuchsdauer betrug 200 h, nach der sämtliche Proben nahezu vollkommen mit Wasserdampf gesättigt waren; die gesamte Wasseraufnahme in Gew.-% war folgende:

Getrocknet bei °C	200	300	400	500	600
Aluminogel	32,5	33	35	39	35,5
Aluminiumoxydhydrat (gepreßt)	19	22	23,5	25,5	21

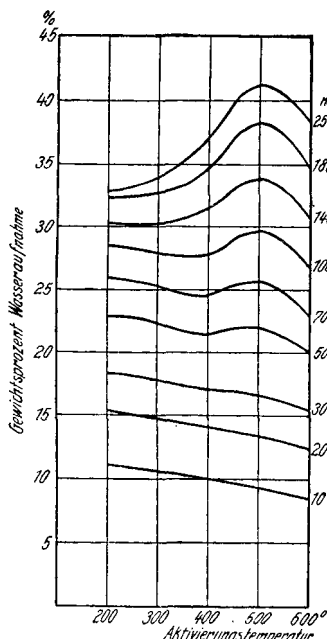


Abb. 2. Abhängigkeit des Wasserdampfadsorptionsvermögens von Aluminogel von der Aktivierungstemperatur.

Die Wasseraufnahmefähigkeit der Preßlinge ändert sich allerdings noch mit verändertem Preßdruck bei der Herstellung, und zwar wird sie mit vermindertem Preßdruck größer. Mit Rücksicht auf die erforderliche Festigkeit der Preßlinge kann die Preßdruckverminderung jedoch nicht so weit herabgesetzt werden, daß das Wasseraufnahmevermögen des amorphen Gels erreicht wird. Es wird daher im folgenden nur noch das amorphe Aluminogel weiter untersucht.

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit des Wasseraufnahmevermögens von der Aktivierungstemperatur in bestimmten Zeitabschnitten dargestellt. Mit zunehmender Adsorptionszeit verschiebt sich das maximale Wasseraufnahmevermögen

von dem bei niedriger zu dem bei höherer Temperatur aktivierten Gel bis zu einer Grenztemperatur von etwa 500°, oberhalb der die Umwandlung zu α - Al_2O_3 beginnt. Je nach Art der Verwendung und Beanspruchung des Gels wird man seine Aktivierungstemperatur daher so zu wählen haben, daß das Gesamtaufnahmevermögen zur Adsorptionsdauer in einem wirtschaftlich günstigen Verhältnis steht.

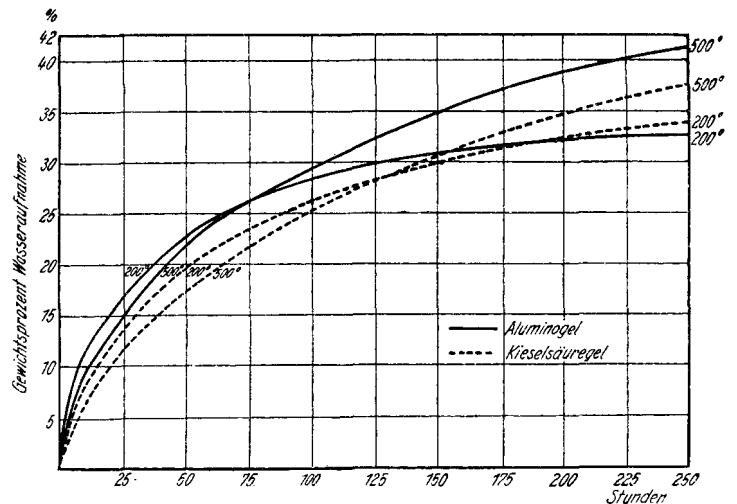


Abb. 3. Geschwindigkeit der Wasserdampfadsorption von Aluminogel und Kieselsäuregel.

Ganz ähnlich verhält sich Kieselsäuregel (Abb. 3), nur ist die anfängliche Aufnahmegeschwindigkeit kleiner als beim Aluminogel.

Dieses ist deswegen als Trockenmittel dem Kieselsäuregel überlegen, obwohl das Gesamtaufnahmevermögen des Kieselsäuregels größer ist.

Ein Vergleich der Wasseraufnahme der gebräuchlichsten Trockenmittel, wie Calciumchlorid, Bariumperchlorat (bei 300° getrocknet) und konz. Schwefelsäure mit Aluminogel und Kieselsäuregel (ebenfalls bei 300° aktiviert) ist in Abb. 4 dargestellt. Wenn auch das Aufnahmevermögen von konz. Schwefelsäure, Calciumchlorid, und bei großer Aufnahmedauer auch von Bariumperchlorat, wesentlich höher ist als das von Kieselsäure- und Aluminogel, so zeigen erstere Trockenmittel bei ihrer Verwendung den Nachteil der Zerfließlichkeit u. a. m., auf die schon eingangs hingewiesen wurde. Aluminogel dagegen ist sehr stabil, zeigt keinerlei mechanische Veränderung bei der Wasseraufnahme und ist nach etwa 2- bis 3stündiger Regeneration durch Erhitzen wiederum uneingeschränkt brauchbar.

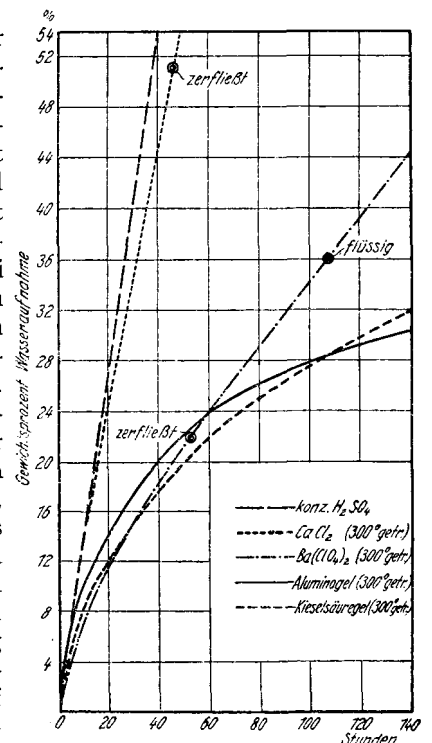


Abb. 4. Wirksamkeit verschiedener Trockenmittel (statisch bestimmt).

Während der Aktivierung, besonders bei höherer Temperatur, tritt bei dem aus Aluminiumchlorid im Gegensatz zu dem aus Sulfat hergestellten Aluminogel eine grünlich-gelbe Färbung ein. Eine eindeutige Erklärung hierfür

kann nicht gegeben werden; möglich ist, daß sie auf einer Änderung der Capillarstruktur infolge der Sublimation des bei Fällung mit Ammoniak entstehenden, durch Waschen nicht restlos entfernbaren Ammoniumchlorids beruht. Eine bemerkenswerte Verschiedenheit in der Trocknungswirkung des aus Aluminiumsulfat oder aus Chlorid hergestellten Gels wurde nicht festgestellt. Der Restwassergehalt des Gels nach der Aktivierung (d. h. das Wasser, das durch Glühen bei 1200° ausgetrieben wird) für die verschiedenen Aktivierungstemperaturen ist dagegen bei aus Aluminiumchlorid hergestelltem Aluminogel kleiner als bei dem aus dem Sulfat gefällten Gel.

Untersuchungen über das Adsorptionsvermögen aus strömendem Gas (Luft).

Um das Verhalten von Aluminogel und auch von Kieselsäuregel hinsichtlich des Wasseraufnahmevermögens aus strömendem Gas zu prüfen, wurde bei 20° gesättigte Luft (17,3 g Wasserdampf/m³) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 und 100 l/h gleichmäßig verteilt durch 50 g des bei 300° aktivierten Gels geschickt.

Von dem so getrockneten Gas wurde ein Teilstrom abgezweigt und dessen Restfeuchtigkeit mit getrocknetem Calciumchlorid laufend bestimmt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen für 50 l/h Strömungsgeschwindigkeit ist in Abb. 5 wiedergegeben. Bei dieser Darstellung wurde die Wasseradsorption aus der gesättigten Luft in Abhängigkeit von der Beladung des Gels mit Wasser (Beladungsgrad) aufgetragen, mit dem Ergebnis, daß eine 100%ige Trocknung sowohl bei Kieselsäure, als auch bei Aluminogel bei etwa 7%iger Beladung des Gels aufhört; die Trocknungswirkung des Kieselsäuregels fällt sehr rasch ab, während Aluminogel ein wesentlich langsames Absinken des Trocknungswirkungsgrades und für einen Beladungsgrad von 15% Wasser immer noch eine Trocknungswirkung von 28% zeigt. Eine 100%ige Trocknung wird solange erzielt, wie die letzte Schicht der Gelkörner noch ihr volles Adsorptionsvermögen aufweist. Diese anfängliche Trocknung ist bei Aluminogel derart vollkommen, daß dem zur Bestimmung der Restfeuchtigkeit des Gases nachgeschalteten Chlor-

calcium, das ebenfalls bei 300° getrocknet war, noch Wasser entzogen wurde. Noch günstiger gegenüber Kieselsäure wird der Trocknungswirkungsgrad von Aluminogel, bezogen auf das Gelvolumen, da das spezifische Gewicht von Aluminogel, entsprechend dem Schüttgewicht, etwa um 40% größer ist als das von Kieselsäuregel.

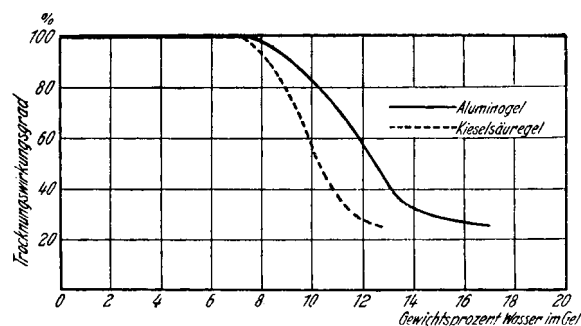


Abb. 5. Trocknungswirkung von Aluminogel und Kieselsäuregel bei strömendem Gas.

Strömungsgeschwindigkeit 50 l/h, Gelmenge 50 g.

Durch Erhöhung der Belastung des Gels auf das Doppelte konnte eine gleichzeitige Veränderung des Wirkungsgrades bei Kieselsäure überhaupt nicht und bei Aluminogel nur insofern festgestellt werden, als bei erhöhter Belastung ein etwas früherer, dafür allmählicherer Abfall der Wirksamkeit vor sich ging.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines amorphen Aluminiumoxyds (Aluminogel) aus Aluminiumsalzlösungen und Ammoniak beschrieben. Dieses Gel besitzt ähnlich dem Kieselsäuregel eine glasige harte Struktur, die durch Wasseradsorption und nachfolgende Regenerierung unverändert erhalten bleibt. Das gesamte Wasseraufnahmevermögen des völlig entwässerten Gels beträgt etwa 40%, die Regenerierung wird zweckmäßig durch Erhitzen des Gels im Luftstrom auf höhere Temperatur (am besten 400—500°) vorgenommen. [A. 43.]

Über eine neue Ligninreaktion.

Von Dr.-Ing. O. v. SCHICKH.

(Eingeg. 6. Mai 1936).

Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Abteilung der Universität Berlin.

Zur Bestimmung des Ligningehaltes von Papier hat man sich bisher der Phloroglucin- oder der Anilinacetatreaktion bedient. Wie ich gefunden habe, gibt 2,6-Diamino-pyridin¹⁾ mit Holzschliffpapier eine blutrote Färbung, wenn man es in 18—36%iger Salzsäure gelöst auf Holzpapier bringt. Schwächere Salzsäure verzögert den Eintritt der Reaktion, die völlig ausbleibt, wenn man die Salzsäure durch Eisessig oder Essigsäure ersetzt. Die Untersuchung einer größeren Reihe Pyridinderivate hat ergeben, daß alle Amino- und Diaminopyridine in starker Salzsäure eine mehr oder weniger kräftige Gelbfärbung von Holzschliffpapier hervorrufen. Aber 2,6-Diaminopyridin allein zeigt von den geprüften Substanzen, die in der Tabelle zusammengestellt sind, die eingangs erwähnte Rotfärbung.

Ein Versuch, die Farbreaktion mit technischem Lignin zu erhalten, hatte ein negatives Ergebnis. Ebenso wenig reagieren reine Cellulose, Watte oder weißes Papier.

Diese neue Reaktion auf Glucose und Arabinose angewandt, ergab nur in der Wärme und auch da nur

uncharakteristische gelbe bis gelbrote Färbungen. Mit Furfurol, das ja im allgemeinen für den Eintritt der Phloroglucinreaktion verantwortlich gemacht wird, tritt nach einiger Zeit eine wenig charakteristische Rotfärbung ein.

Da im Rahmen der am hiesigen Institut auf Veranlassung von Prof. Binz ausgeführten Arbeiten³⁾ keine Gelegenheit ist, diese Reaktion auf praktische Anwendbarkeit zu prüfen, teile ich sie hier kurz mit und hoffe, daß sie vielleicht den Papierchemikern von Nutzen sein wird.

Pyridin	keine Färbung
2-Chlor-pyridin	keine Färbung
3-Oxy-pyridin	keine Färbung
2,3-Dioxy-pyridin ²⁾	keine Färbung
2,4-Dioxy-pyridin	keine Färbung
2-Amino-pyridin	schwach gelb
3-Amino-pyridin	gelb
2-Chlor-3-amino-pyridin ²⁾	gelb
2-Chlor-5-amino-pyridin	gelb
2,6-Dichlor-3-amino-pyridin ²⁾	gelb
2-Oxy-5-amino-pyridin	gelb
2-Oxy-6-amino-pyridin	gelb
2,3-Diamino-pyridin	gelb
3,5-Diamino-pyridin	gelb
2,6-Diamino-pyridin	rot

[A. 45.]

¹⁾ Käuflich bei Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin.

²⁾ Über die Darstellung dieser Präparate wird demnächst ausführlich berichtet.

³⁾ Vergleiche Binz u. v. Schickh, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 315 [1935]; Binz, diese Ztschr. 48, 425 [1935].