

158. Richard Willstätter und Heinrich Kraut:
**Über ein Tonerde-Gel von der Formel Al(OH)_3 . (II. Mitteilung über
 Hydrate und Hydrogele.)**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 23. März 1923.)

Unsere vor kurzem veröffentlichte Mitteilung¹⁾ über Tonerdehydrate beschrieb einige unter verschiedenen Bedingungen des Fällens entstehende Sorten von Aluminiumhydroxyd. Es wurde geprüft, ob bestimmte chemische Verbindungen von Aluminiumoxyd mit Wasser vorliegen, oder ob das Oxd mit veränderlichen Mengen von Adsorptionswasser getränkt ist. Der leitende Gedanke der Arbeit war, durch den Vergleich verschiedener Präparate von gefällttem Aluminiumhydroxyd wesentliche Unterschiede im Wassergehalt, im chemischen Verhalten und in der Adsorptionswirkung aufzusuchen. Die Methode, mit der wir, um unsere Verfahren und Präparate zu verbessern, die Arbeit fortsetzen, ist nun, durch genauere Untersuchung eines einzelnen Präparats die Frage zu behandeln, ob wirklich, wie man seit J. M. van Bemmelen annimmt, die Tonerde-Gele »bei keiner Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung« aufweisen. Die herrschende Meinung entstand, wie sich zeigt, dadurch, daß es schwierig ist, einheitliche Präparate darzustellen, und daß für die Untersuchung des Wassergehalts, des Verhaltens beim Trocknen und für andere Messungen wechselnde Mischungen verschiedener Verbindungen gedient haben.

Nachdem schon E. Schlumberger²⁾ in seiner eingehenden Untersuchung über Aluminiumverbindungen die Gewinnung des Hydrates Al(OH)_3 vergebens angestrebt, kam vor kurzem H. B. Weiser³⁾ in seiner ausführlichen Arbeit über Aluminiumoxyd-Hydrate zu derselben Schlußfolgerung, wie früher van Bemmelen, daß nämlich die Hydroxyde, die man durch Fällen mit Ammoniak erhält, keine bestimmte Zusammensetzung haben.

Dennoch läßt sich die Fällung der Tonerde aus Aluminiumsalzen durch Ammoniak mit besonderer Vorsicht so ausführen, daß sie zu einem einheitlichen Hydrat des Aluminiumoxyds und zwar zum normalen führt.

Bei der Abscheidung des Aluminiumhydroxyds aus Aluminiumsulfat sucht man die Base Tonerde zu gewinnen⁴⁾. Die mit konz. Ammoniak gewonnene Sorte B der ersten Abhandlung zeigt aber keine basischen, sondern ausgesprochen saure Eigenschaften, die vorsichtiger, nämlich mit verd. Ammoniak bereitete Sorte C hat zwar keinen sauren, aber auch keinen ausgeprägt basischen Charakter. Es war zu vermuten, daß das alkalische Mittel das primär entstandene, basische Tonerdehydrat verändert hat. In der Tat erhalten wir mit einem sehr schwach alkalischen Mittel, nämlich mit der berechneten Menge Ammoniak, die mit der äquivalenten Menge Ammoniumsulfat vermischt ist, aus Aluminiumsulfat eine kolloide Tonerde, frei von SO_4^{2-} -Ion, von der Zusammensetzung des Hydrargillits, von entschieden basischer Art und von hoher Adsorptionswirkung.

¹⁾ B. 56, 149 [1923]. ²⁾ Bl. [3] 13, 41 [1895].

³⁾ Journ. Phys. Chem. 24, 505 [1920], zitiert nach C. 1921, I 238.

⁴⁾ Druckfehlerberichtigung: In der ersten Abhandlung, S. 152 Zeile 3 v.u., soll es heißen: Aus den Salzen der Säure Tonerde ist hier basische Tonerde D erhalten worden.

Darstellung des basischen Tonerde-Gels.

Je vorsichtiger die Fällung des Aluminiumsulfats mit Alkalien ausgeführt wird, desto mehr nähert sich der Niederschlag in seiner Zusammensetzung und im Verhalten der Base $\text{Al}(\text{OH})_3$. Je geringer nämlich die Hydroxyl-ionen-Konzentration bei der Fällung ist, desto stärker basisch und desto reicher an gebundenem Wasser sind die entstehenden Tonerde-Gele.

Die Fällung der Tonerde ist in der ersten Arbeit ohne längeres Erhitzen entweder — zur Gewinnung der Sorte B — mit dem 12-fachen der berechneten Menge von 20-proz. Ammoniak ausgeführt worden oder zur Gewinnung von C mit der 4-fachen Menge von 4-proz. Ammoniak. Diese Sorten sind in 15-proz. Salzsäure beim Erwärmern langsam löslich, nur die eine (C) ist rasch löslich in warmer 35-proz. Salzsäure, die andere langsam.

Weitere Zwischenstufen im Reaktionsverhalten, wahrscheinlich Gemische von basischem und saurem Aluminiumhydroxyd, treten auf, wenn wir von 1-proz. Ammoniak a) das doppelte der berechneten Menge und b) die berechnete Menge (mit ganz geringem Überschuß) anwenden. Die durch Waschen sulfatfrei gewonnenen Präparate sind a) in 4-proz. b) in 3-proz. Salzsäure beim Erwärmern in 40 Min. klar löslich. Durch weiteres Herabsetzen der Alkalikonzentration erreichten wir schließlich, daß sich der Niederschlag, der in seinem Verhalten wenigstens in einigen Wochen keiner merklichen Änderung unterliegt, in noch verdünnterer (nämlich 1-proz.) Salzsäure rasch und klar löst.

Die basischen Eigenschaften hängen zusammen mit dem Wassergehalt, wie sich schon an einigen Proben der ersten Abhandlung zeigte:

	D	B	A	
Über. Schwefelsäure	52.6	35.7	25.2	{ % H_2O ber. auf Al_2O_3 .

bei 100° in feuchtem Luftstrom : 49.6 29.8 22.1

Die mit berechneten Mengen Ammoniak erhaltene Zwischenstufe b behielt im Hochvakuum über Phosphorpentoxid bei gewöhnlicher Temperatur 43.2% Wasser (ber. auf Al_2O_3), während die Sorte B unter gleichen Bedingungen 30—31, das neue in 1-proz. Salzsäure lösliche Präparat C 53.7% Wasser zurückhielt.

Die früher beschriebene Sorte C verdient nicht mehr ein besonderes Interesse, wir ersetzen sie durch das bessere Präparat C, das wir statt mit Ammoniaküberschuß nur mit der berechneten Menge Ammoniak herstellen und zwar mit der besonderen Vorsicht, daß seine Hydroxyl-ionen-Konzentration durch Zusatz von Ammoniumsulfat herabgedrückt wird.

Die heiße Lösung von 500 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ in 11 Wasser tragen wir auf einmal in 6.5 l Ammoniumsulfat-Ammoniak-Wasser von 60° ein. Dieses Reagens enthält 300 g Ammoniumsulfat und 420 ccm 20-proz. Ammoniak, d. i. 77.5 g statt ber. 76.6 g Ammoniak. Dieser kleine Überschuß ist wirklich nötig, die Flüssigkeit muß schwach alkalisch bleiben. Während des Fällens und einer weitere Viertelstunde wird lebhaft gerührt, wobei man die Temperatur nicht unter 60° sinken läßt. Die Fällung ist anfangs ungemein voluminos und wird erst während des Rührrens flockig. Man verdünnt auf 40 l und dekantiert, wobei sich der Niederschlag zunächst rasch absetzt, klar, aber in ziemlich hoher Schicht. Um noch vorhandenes oder während des Auswaschens aus Ammoniumsulfat zurückgebildetes ba-

sisches Aluminiumsulfat vollends zu zerlegen, fügen wir zum Waschwasser beim vierten Dekantieren einmal 80 ccm 20-proz. Ammoniak hinzu. Nach häufigem Auswaschen (zwischen dem zwölften und zwanzigsten Mal) wird die Waschflüssigkeit nicht mehr klar. Von da an dekantiert man noch zweimal, wofür mindestens einige Tage erforderlich sind.

Die Tonerde scheint frei von Sulfat zu sein. In verd. Salzsäure gelöste Proben geben mit Bariumchlorid beim Erwärmen und eintägigem Stehen keine Spur Bariumsulfat.

Das Präparat C ist eine ganz schwach gelbstichige, flockige und etwas plastische Masse, die zum Unterschiede von den sauren Tonerde-Sorten an der Glaswand stark klebt.

Chemisches Verhalten.

Die Tonerde der neuen Darstellung zeichnet sich durch Leichtlöslichkeit in Säuren gegenüber den bisher beschriebenen Präparaten aus. Schon 1-proz. Salzsäure, worin das Präparat D unlöslich ist, vermag beim Erwärmen in 5 Min. das Gel vollständig und so klar aufzulösen, daß auch die nephelometrische Prüfung keinen Tyndall-Effekt verrät. 15-proz. Salzsäure löst in der Wärme sofort, in der Kälte in 4 Stdn.; 35-proz. in der Kälte in $\frac{1}{2}$ Stde. Auch verd. Essigsäure, nämlich 12- und schon 4-proz., löst beim Erwärmen in 10—15 Min. die neue Sorte, und zwar nur diese.

Das reaktionsfähige Tonerdehydrat C ist auch in Alkalien leicht löslich. Dieses Verhalten beruht entweder auf amphoterer Natur der Verbindung $\text{Al}(\text{OH})_3$ als solcher, oder auf der Umwandlung dieses, des basischen Hydrates in eine wasserärmere Verbindung von Säurenatur. Auf dieser so leicht eintretenden Umwandlung beruht die Darstellung der sauren und nicht basischen Sorte B. Für die erste Annahme dürfte die Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus den Alkali-aluminaten sprechen, aber man wird besser weitere Versuche über Tonerde aus Aluminat abwarten, ehe man zwischen den beiden Erklärungen wählt.

Beim Erwärmen dieses Präparates C mit 1- oder 0.1- oder 0.02-proz. Natronlauge erfolgt rasch Auflösung, nämlich in 1—3 Min. Beim Anwärmen bleibt die Suspension trüb, erst nach einem Erhitzen pflegt auf einmal der Lösungsvorgang einzusetzen. Die Lösung wird nicht ganz klar, aber zufolge quantitativer Bestimmung beläuft sich der ungelöste Teil nur auf einige % vom angewandten Aluminiumhydroxyd. Aus der nicht ganz vollständigen Auflösung darf nicht gefolgert werden, daß das Präparat nicht einheitlich sei. Es ist ja in Säure klar löslich. Vielleicht ist der kleine unlösliche Anteil auf Alkaliwirkung zurückzuführen, wobei etwas alkali-unlösliches Hydroxyd von der Art der Tonerde A entsteht. Diese Erscheinung kann auch beim Versetzen von Aluminiumsalz mit Alkalilauge vorkommen. Fügt man zu siedender 1-, 0.1- oder 0.02-proz. Natronlauge Aluminiumsulfat unter Umschütteln, so löst sich der entstehende Niederschlag sofort und klar auf, wenn der Alkali-Überschuß groß genug ist (12 Äquivalente vom Neutralpunkt an). Setzt man die Alkali-menge herab auf 6 oder 3 Äquivalente, so liefert zwar 0.1-proz. Natronlauge noch eine vollständig klare Lösung, aber nicht mehr die 1-prozentige. Nur die letztere läßt nämlich unter diesen Umständen mit merklicher Geschwindigkeit alkali-unlösliches Tonerdehydrat entstehen, während die verdünntere Lauge rascher die Tonerde löst als umwandelt.

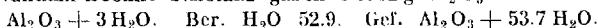
Entsprechend ihrer großen Reaktionsfähigkeit unterliegt die Tonerde C chemischen Veränderungen beim Altern. Bei 3 Monate langem Aufbewahren und häufigem Schütteln mit Glasperlen ging die Leichtlöslichkeit im kalter konz. Salzsäure verloren; die Auflösung in 35-proz. Säure wurde erst in

24 Stdn. vollständig. Ein 6 Wochen lang unter 1-proz. Ammoniak aufbewahrtes Präparat wurde von heißer 3-proz. Salzsäure nicht mehr gelöst, sondern peptisiert. Es verhielt sich dann wie das oben erwähnte, ohne Zusatz von Ammoniumsalz gefällte Aluminiumhydroxyd, das, nach seiner Wasserabgabe zu urteilen, in der Mitte zwischen B und C steht.

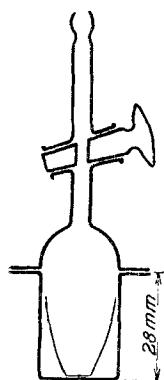
Analyse.

Nach der Trocknung im Hochvakuum über Phosphorpentooxyd entspricht das Gel der Hydrargillit-Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Zur Konstanz sind etwa 6 Tage erforderlich, während die Trocknungen über Schwefelsäure ohne Vakuum einige Monate erforderten.

0.1171 g vakuum-trockne Substanz gaben 0.0762 g Al_2O_3 .



Die Übereinstimmung des gefundenen Wertes mit der Formel gewinnt Beweiskraft durch die Ergebnisse der Trocknung bei höherer Temperatur nach dem Verfahren



und mittels der Apparatur unserer vorigen Mitteilung. Bei diesen Bestimmungen sind wir, wie damals angekündigt, zur Anwendung eines mit Phosphorpentooxyd getrockneten Luftstroms übergegangen, um trotz des bedeutenden Adsorptionsvermögens des Kolloids für Wasser mit Genauigkeit zu bestimmten Hydrat-Zuständen zu kommen. Eine weitere Verbesserung des beschriebenen Verfahrens der Trocknung besteht in der Vakuunwiegung der exsiccator-trocknen oder heiß getrockneten Tonerde und der gegläuteten. Die Substanz wird in einem 3 ccm fassenden Platintiegel in einem Vakuum-Wägeglas gewogen, dem wir die aus der Figur ersichtliche Form gaben. Mit besonderer Vorsicht ist darauf zu achten, daß beim Evakuieren, wie beim Einstromen von Luft Verstäubung vermieden wird. Wir lassen die Luft durch Capillaren ein- und austreten; allerdings muß zur Erzielung des Hochvakuums das Wägeglas schließlich direkt mit der Pumpe verbunden werden.

Die exsiccator-trockne Substanz erweist sich in einem raschen Strom trockner Luft bis ca. 80° völlig beständig. Diese kolloide Tonerde C ist eine einheitliche chemische Verbindung im Gegensatz zu den undefinierten Kolloiden, die nur »Absorptionswasser« oder »micellares Imbibitionswasser« im Sinne van Bemmelen enthalten, und die das Wasser ohne Haltepunkte kontinuierlich abgeben müssen.

Tabelle 1.

Temperatur	angewandte g Sbst.	gefundene g Al_2O_3	Zusammensetzung: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
64°	0.1088	0.0709	53.5
75°	0.1261	0.0822	53.4
81°	0.1784	0.1177	51.6
116°	0.1376	0.0981	40.3
146°	0.1085	0.0826	31.5
158°	0.1408	0.1099	28.1
169°	0.1477	0.1169	26.3
215°	0.1525	0.1260	21.0
254°	0.0957	0.0801	19.0

Beimerkenswert ist auch der Unterschied des Tonerde-Geles C von dem ebenso zusammengesetzten aus Aluminat-Lösung mit Luftkohlensäure gefällten, mikrokristallinen Hydrate, das in der Literatur häufig beschrieben⁵⁾

⁵⁾ Auch das älteste Präparat dieser Art, das aus Tonerde-gesättigter Kaliumaluminat-Lösung freiwillig abgeschiedene Aluminiumhydroxyd von v. Bonsdorff, Pogg. A. 27, 275 [1833] und Berz. J. B. 13, 92 [1834] war bei 100° beständig.

und von J. M. van Bemmelen⁶⁾ mit folgendem Ergebnis sorgfältig analysiert wurde.

Tabelle 2. Aluminiumoxyd.

Temperatur	Krystallin.	Kolloid	
	Hydrat	(schwefelsäuretrocken)	Mol. H ₂ O
15°	3.00	2.6—1.8	
100°	3.00	2.2—1.5	
140°	3.00	1.9—1.5	
160°	3.00	1.8—1.4	
180°	2.70		

Für das kolloidale Al₂O₃ sind die höchsten und die niedrigsten Zahlen angegeben, erhalten bei 3 Stoffen verschiedener Bereitung, nach einer Erhitzung während 1—3 Stdn.

Das »krystalline« Hydrat blieb also im trocknen Luftstrom bis 170° beständig. Das ungleiche Verhalten ist bedingt durch die viel höhere Dispersität unsres kolloiden gegenüber dem grob-pulvriegen Hydrat der Literatur.

Adsorptionsvermögen.

Für die Adsorption der Enzyme ist von L. Michaelis und M. Ehrenreich⁷⁾ gefällte Tonerde als »entschieden und einsinnig« basisches Adsorbens eingeführt worden. Der Vergleich des nun vorliegenden Präparates mit den früheren läßt aber erkennen, daß es den zur Adsorption meist angewandten an basischen Eigenschaften fehlt. Nur die Sorte C der neuen Darstellung darf als entschieden basisches Adsorptionsmittel angesprochen werden, wenn auch noch nicht als einsinnig basisches.

Für die Beurteilung der Tonerde C ist ihre Adsorptionswirkung wichtig, weil sie auf die Oberflächen-Entwicklung zu schließen erlaubt. Die neue Sorte zeigt gegenüber pankreatischer Amylase nach Versuchen, die Hr. A. F. R. Hesse ausgeführt, und nach unseren Beobachtungen gegen Invertin ähnliches Adsorptionsvermögen, und zwar kein geringeres als das Präparat B.

Aus einem gealterten Hefe-Autolysat (aus 1 Tl. Hefe mit 1 Tl. Wasser dargestellt), und zwar aus dem unverdünnten, wurde nur wenig Enzym adsorbiert, dagegen fanden wir bei 40-facher Verdünnung (1 J. E. in 101), aber ohne Vorreinigung, Adsorptionswerte von 2—3 bei mittleren Adsorptionsgraden, übereinstimmend mit der Adsorption durch die beste Darstellung von B. Verschieden ist dagegen das Verhalten der Sorten B und C gegen sehr eiweiß-armes, aber stark hefegummi-haltiges Invertin (Zeitwert 6.3). Hier wird durch Verdünnen wie sonst die Adsorption mit B begünstigt, aber die mit C infolge eines störenden Einflusses des Hefegummis vermindert.

Tonerde B			Tonerde C		
1 J. E. in 100 ccm	Ads.-Grad 66	A. W. 9	Ads.-Grad 61	A. W. 17	
1 J. E. in 10000 »	» 59	» 17	» 62	» 6	

Bei höheren Reinheitsgraden der Saccharase wird die Adsorptionswirkung dieser beiden Tonerde-Präparate wieder übereinstimmend gefunden.

⁶⁾ R. 7, 75 [1888] und Z. a. Ch. 18, 98 [1898]. Der letzteren Abhandlung (S. 146) ist unsere Tabelle 2 entnommen.

⁷⁾ Bio. Z. 10, 283 [1908].