

Die Hydrierung von 1 g, wie oben ausgeführt, ergab eine Säure vom Schmp. 63—65° (aus Benzol + Petroläther), die mit der aus Toluol und Methyl-bernsteinsäure-anhydrid erhaltenen  $\beta$ -p-Toluy1- $\beta$ -methyl-propionsäure identisch ist.

Frankfurt a. M., März 1923.

## 211. Robert Schwarz und Albert Brenner: Über synthetische Aluminiumsilicate und deren Beziehungen zum Kaolin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 12. März 1923.)

Es ist eine auffallende Erscheinung, daß die wichtigste in der Natur vorkommende Aluminium-kieselsäure-Verbindung, der Kaolin, nicht die Zusammensetzung eines normalen Silicates hat. In Gemeinschaft mit der Tatsache, daß normale Aluminiumsilicate in der Natur überhaupt nicht angetroffen werden, läßt die Zusammensetzung des Kaolins darauf schließen, daß für seine Genesis ganz besondere, eigenartige Gesetzmöglichkeiten obwalten müssen. Diesen nachzugeben, war der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Die zum Teil umfangreichen Arbeiten älterer Autoren über Aluminiumsilicate und Kaolin<sup>1)</sup> haben eine Klärung der oben gestellten Frage nicht gebracht. Ihre Resultate können schon deshalb nicht befriedigen, weil wichtige Gesichtspunkte, die sich z. B. auf unsere neueren Anschauungen über Flockung und Adsorption bei Kolloiden gründen, vernachlässigt wurden.

Die vorliegende Untersuchung basiert auf der Umsetzung von Aluminiumchlorid mit Natriummetasilicat in wäßriger Lösung. Grundbedingung für eine Untersuchung des Systems muß in Hinsicht auf den Charakter des Aluminiumhydroxyds und des Siliciumdioxys die neutrale Reaktion des Mediums sein. Es ist ferner zu fordern, daß fremdartige Ionen — die je nach den Umständen koagulierend oder peptisierend wirken können (z. B. die Verwendung von Kalialaun zur Einführung des Al) — ferner Neutralisationsmittel wie Ammoniak, das auf  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  flockend wirkt, vermieden werden.

Eine reine Ionen-Reaktion ist bei einer Umsetzung der genannten Art aus leicht verständlichen Gründen nicht möglich. Im Vordergrund wird stets die fällende Wirkung der Al-Ionen und des vorgebildeten  $\text{Al}(\text{OH})_3$  auf die Kieselsäure stehen, ferner als Nebenreaktion die Wirkung der  $(\text{OH})$ -Ionen auf das Al-Ion in Frage kommen. Man wird zweckmäßig die Hydrolyse der Salze möglichst vollständig machen und in großer Verdünnung arbeiten. Ohnehin wird ja beim Zusammengeben der Lösungen und der damit bedingten Neutralisation die Hydrolyse der Salze zu Ende geführt.

Vor allem aber müssen die Bedingungen so gewählt sein, daß zwar die zur Bildung beliebiger hoher Silicate nötige Menge von  $\text{SiO}_2$  vorhanden ist, jedoch nicht von vornherein durch gegenseitige Flockung der Sole Fällungen entstehen, in denen  $\text{SiO}_2$  als zugeflockte Komponente die Menge der chemisch zu bindenden  $\text{SiO}_2$ -Mengen überwiegt. Denn in diesem Falle ist eine Erkennung oder Trennung chemisch gebundener oder adsorbierter Kieselsäure nicht mehr möglich, und

<sup>1)</sup> Doelter, Hdbch. d. Mineralchemie, Bd. II, 2.

somit eine Entscheidung über das Wesen des Fällungsproduktes nicht mehr zu treffen. Es mag an dieser Stelle einmal darauf hingewiesen werden, daß ein grundsätzlicher Unterschied in der Umsetzung von Alkalisilicat mit ein- oder zweiwertigen Metallsalzen einerseits, und dreiwertigen andererseits besteht. Im ersten Fall entstehen ohne Ausnahme durch Ionen-Reaktion normale Silicate<sup>2)</sup>, im anderen Falle wird die Ionen-Reaktion durch eine kolloidchemische überholt, nämlich durch die flockende Wirkung der dreiwertigen Ionen — und der in diesem Falle vorgelagerten kolloiden Hydroxyde — auf das in der Alkalisilicat-Lösung vorhandene Kieselsäure-Sol. Hierbei entstehen kieselsäure-haltige Flockungsprodukte, deren Zusammensetzung je nach den Bedingungen willkürlichen Schwankungen unterworfen ist und bei gelegentlichen stöchiometrischen Beträgen wahre Silicate vortäuscht.

### 1. Ausgangsstoffe und allgemeine Methodik.

Als Ausgangsmaterial wurde ein im elektrischen Ofen aus Quarz und Natriumbicarbonat hergestelltes krystallisiertes Natriummetasilicat benutzt.

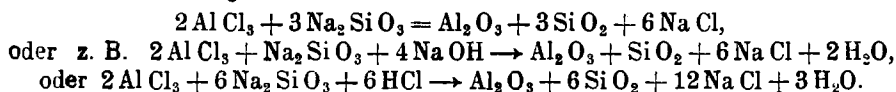
Die Analyse dieses Salzes ergab:

Ber. $\text{SiO}_2$	49.3,	$\text{Na}_2\text{O}$	50.7.
Gef. »	48.80, 48.75,	»	50.65.

Wäßrige Lösungen des Salzes blieben im Gegensatz zu den aus käuflichen Silicaten monatelang völlig klar.

Das Aluminiumchlorid  $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  wurde nach Dennis<sup>3)</sup> aus käuflichem Aluminiumchlorid hergestellt.

Die Versuchsbedingungen wurden, wie schon betont, so gehalten, daß nach dem Zusammengeben der Lösungen neutrale Reaktion vorlag; sie lassen sich also durch folgendes Schema kennzeichnen:



Die Reaktionslösungen wurden analysiert und die dem jeweiligen Ansatz entsprechende Menge eingestellter Säure oder Lauge der Aluminiumchlorid- bzw. der Natriumsilicat-Lösung zugegeben.

Zur Umsetzung wurden die Lösungen getrennt in Bechergläser gegeben und auf die gewünschte Molarität verdünnt. Die Mischung wurde so vorgenommen, daß beide Lösungen gleichzeitig in ein drittes großes Becherglas — bisweilen mußte mit 12 l Flüssigkeit gearbeitet werden — geschüttet wurden.

Die Flüssigkeit blieb meist in der ersten Minute klar, dann trat Trübung ein, schließlich setzte sich nach einigen weiteren Minuten ein feinflockiger, weißer Niederschlag unter einer fast klaren Flüssigkeit zu Boden. Die Temperatur lag stets um 20°. Die Reaktion der Lösung wie auch des Niederschlages war stets neutral. Der Bodenkörper wurde durch Dekantieren und Filtration bei schwachem Unterdruck auf einer Nutsche von der Flüssigkeit getrennt. Das Filtrat wurde verschiedentlich untersucht und enthielt nur Spuren von Aluminium neben Kieselsäure und Natriumchlorid. Die Dauer der Einwirkung betrug in einigen Fällen 15 Min., in anderen Stunden, Tage oder Wochen. Die erhaltenen Gele waren durch Natriumchlorid schwach

<sup>2)</sup> vergl. z. B. Pukall, Silicat-Ztschr. 2, Nr. 4—6 [1904] und R. Schwarz und G. A. Mathis, Z. a. Ch. 126, 55 [1923].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 9, 339.

verunreinigt. Sie wurden auf dem Wasserbade getrocknet, im Achatmörser gepulvert und dann mit 200—300 ccm heißem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Äther nachgewaschen, nochmals auf dem Wasserbade getrocknet, dann in gut schließende Wägegläschen übergeführt und analysiert<sup>4)</sup>.

## 2. Die Fällungsprodukte.

In vier Versuchsreihen wurde der Einfluß der verschiedenen in Frage kommenden Faktoren, wie Konzentration, molares Mischungsverhältnis, Zeit und Temperatur festgestellt.

Reihe I. Einfluß der Konzentration. Versuchsbedingungen: Molares Verhältnis bei allen Versuchen  $2\text{AlCl}_3 : 3\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Temperatur  $20^\circ$ . Zeitdauer, die der Niederschlag mit der Lösung in Berührung blieb, 4 Stdn. Konzentration des  $\text{AlCl}_3$  (in %) variiert von 1.8—0.16; des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  von 1.9—0.18.

Ergebnis: Die entstehenden Körper haben bei größerer Konzentration einen höheren Kieselsäure-Wert als bei den niederen, er beträgt in Molen (hier wie auch im folgenden stets bezogen auf  $1\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 2.64 bei höchster Konzentration, 1.69 bei mittlerer (0.9-proz. Lösungen) und 1.57 bei niederen Konzentrationen. Da wir aus den Versuchen der Reihe III erfahren, daß im ersten Augenblick ein Körper  $\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.5\text{SiO}_2$  ausfällt, so ergibt sich, daß an diesen Grundkörper je nach der Konzentration der Silicatlösung eine größere oder kleinere Menge Kieselsäure durch Flockung des ja stets im Überschuß vorhandenen Kieselsäure-Sols adsorbiert wird. Bei sehr niederen Konzentrationen wird diese Menge minimal, und zwar auch dann, wenn die Dauer der Einwirkung auf 22 Stdn. verlängert wird. In diesem Falle erhält man also gewissermaßen den Grundkörper ohne wesentliche Verunreinigung durch hinzugeflockte Kieselsäure. Eine Entscheidung darüber, ob es sich hier um Adsorptionsverbindung oder chemische Verbindung handelt, soll erst weiter unten gefällt werden.

Reihe II. Einfluß des molaren Mischungsverhältnisses. Versuchsbedingungen: Konzentration des  $\text{AlCl}_3$  0.18-proz., des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0.19-proz.; Temperatur  $20^\circ$ . Zeitdauer 4 Stdn. Das molare Mischungsverhältnis wird variiert von  $2\text{AlCl}_3 : 1.5\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bis 2 : 10.

Ergebnis: Die Kieselsäure-Menge des Fällungsproduktes wächst mit steigender Natriumsilicat-Menge zunächst an, bleibt jedoch stets um einen gewissen Betrag hinter der zur Verfügung stehenden Menge zurück. Es fällt beim Mischungsverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  wie 1 : 1.5 ein Körper  $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.0\text{SiO}_2$ . Bei 1 : 2 entsteht  $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.3\text{SiO}_2$ , bei 3 und 4 Molen  $\text{SiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.5\text{SiO}_2$ . Bei 6—10 Molen Kieselsäure aber entsteht stets  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ , woraus folgt, daß, sobald einmal diese Zusammensetzung erreicht ist, der Bodenkörper unbeeinflusst von einem noch so großen Überschuß an Kieselsäure immer nur den Kieselsäure-Wert erreichen kann, der der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , d. h. dem Kaolin entspricht. Ein normales Silicat wie etwa  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$  ist mithin nicht existenzfähig.

Reihe III. Einfluß der Zeit: Die Versuche befassen sich mit der Feststellung, welchen Einfluß auf die Zusammensetzung der Fällungsprodukte die Zeit hat, in welcher diese mit der überstehenden Lösung in Berührung bleiben. Diese Zeitdauer steigt von 15 Min. über 4, 18, 48 Stdn.

<sup>4)</sup> Wegen der Analysendaten, die zwecks Raumersparnis hier fortgelassen sind, vergleiche die gleichnamige Dissertation von A. Brenner, Freiburg 1922.

usf. bis auf 21 Tage an. Die Konzentration war die gleiche wie in Reihe II, die molare Zusammensetzung  $2\text{Al} : 3\text{SiO}_2 : 6\text{Na} : 6\text{Cl}$ . Temperatur  $20^\circ$ .

Ergebnis: Primär entsteht ein Körper  $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.5\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Gel nimmt im Laufe der Zeit aus der überstehenden Lösung Kieselsäure auf und strebt der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$  zu, die nach 192 Stdn. erreicht ist. Dieser Körper bleibt, unbeeinflusst durch die in der Lösung befindlichen Agenzien, unverändert. (Die Untersuchung erstreckt sich bis zum Ablauf von 500 Stdn.) Unter Berücksichtigung auch der Ergebnisse der Reihe II fassen wir ihn als eine chemische Verbindung auf, die sich von den übrigen Fällungsprodukten oder Adsorptionsverbindungen durch die Bindungsart der Kieselsäure unterscheidet. Nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  hat dieses endgültige Produkt die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ist also der Formel nach identisch mit Kaolin. Es unterscheidet sich jedoch von diesem durch sein chemisches Verhalten, da es durch konz. Salzsäure verhältnismäßig leicht zersetzt wird und auch sein Wasser beim Erhitzen andersartig verliert.

Reihe IV. Einfluß der Temperatur: Die Versuche dieser Reihe arbeiten stets mit der molaren Zusammensetzung und der Konzentration der Reihe III. 1. Versuch. Das System wird nach der Fällung während 1 Stde. zum Sieden erhitzt, dann abkühlen gelassen. Dauer 18 Stdn. Resultat:  $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.97\text{SiO}_2 + 3.47\text{H}_2\text{O}$ . 2. Versuch. Erhitzen 2 Stdn. Dauer 4 Tage. Resultat:  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2.1\text{SiO}_2 + 3.8\text{H}_2\text{O}$ .

Es resultiert also in beiden Fällen, bei  $110^\circ$  getrocknet, ein Körper  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Die weiteren Versuche stellten die Beständigkeit der Produkte gegen den Einfluß des Wassers (Dekantation) fest. 3. Versuch. Bedingungen wie bei 1, jedoch Temperatur  $18^\circ$ . Nach  $\frac{1}{4}$ -ständigem Stehen ist der Körper abgesetzt, die überstehende Flüssigkeit (250 ccm) wird abgehoben und durch die gleiche Menge dest. Wassers unter Umrühren ersetzt. Dauer 4 Stdn. Resultat:  $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.31\text{SiO}_2 + 3.02\text{H}_2\text{O}$ . 4. Versuch. Bedingungen wie bei 3, jedoch wird der Niederschlag 2-mal mit je 2 l Wasser dekantiert. Resultat:  $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.32\text{SiO}_2 + 2.98\text{H}_2\text{O}$ . 5. Versuch. Bedingungen wie bei 4. Der Niederschlag wird 4 Tage täglich 2-mal mit 2500 ccm Wasser dekantiert. Resultat:  $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.33\text{SiO}_2 + 3.26\text{H}_2\text{O}$ . 6. Versuch. Niederschlag und Lösung werden 3 Stdn. gekocht und 10 Tage stehen gelassen, danach mit 2 l Wasser dekantiert und nochmals 2 Tage stehen gelassen. Resultat:  $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.92\text{SiO}_2 + 3.6\text{H}_2\text{O}$ .

Der durch Kochen vorbehandelte Körper wird also durch Dekantation nicht mehr verändert.

### 3. Röntgen-spektrographische Untersuchungen.

Die Resultate der Versuchsreihe III erfahren eine wertvolle Bestätigung und Ergänzung durch das Ergebnis der Röntgen-spektrographischen Prüfung der Fällungsprodukte. Hr. Prof. R. O. Herzog (Berlin-Dahlem) hatte die Freundlichkeit, die Aufnahmen in seinem Institut ausführen zu lassen, wofür ihm auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei.

Zur Untersuchung kamen folgende Produkte aus der Zeitreihe: Der 48 Stdn. alte Körper (A), der 8 Tage alte (B) und der 3 Wochen alte (C), ferner der 18 Stdn. alte, jedoch nach der Ausflockung 1 Stde. gekochte Körper der Reihe IV, Versuch 1 (D). Sämtliche Körper mit Ausnahme von A haben die stöchiometrische Zusammensetzung des natürlichen Kaolins. Die Röntgenogramme ergaben, daß der Körper A ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 1.5\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) amorph ist. Das gleiche gilt für B, das Produkt, das den Abschluß der steigenden Kurve nach 8 Tagen kennzeichnet. Der drei Wochen alte Körper C ist krystallinisch. Die Moleküle haben mithin im Verlaufe dieser Periode die nötige Zeit gehabt, sich gittermäßig zu ordnen

Aus der primären amorphen Adsorptionsverbindung (A) ist eine krystalline Verbindung entstanden, die eine dem natürlichen Kaolin gleichende oder zum mindesten nahestehende Struktur besitzt. Die Aufnahme des Produktes D zeigt das Vorhandensein zweier Substanzen nebeneinander, von denen die eine amorph, die andere krystallin ist. Man muß annehmen, daß entweder die Kürze der Zeit es dem amorphen Produkt nicht gestattete, sich restlos gittermäßig zu ordnen, oder aber daß eine der Komponenten der Adsorptionsverbindung, nämlich das Aluminiumhydroxyd, durch das Kochen bereits in den krystallinen Zustand übergeführt worden ist.

#### 4. Der Verlauf der Wasserabgabe beim Erhitzen.

Die Fällungsprodukte enthalten nach dem Trocknen auf dem Wasserbade durchschnittlich 3—4 Mole Wasser. Im frischen Zustande auf 110° erhitzt, geben sie weiter Wasser ab, und zwar bis auf genau 2 Mole. Somit gleichen also die Körper, in denen das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  wie 1 : 2 ist, dann in ihrer Zusammensetzung vollkommen dem Kaolin. Es war nun weiterhin festzustellen, in welcher Weise im Vergleich zum Kaolin bei stärkerem Erhitzen der Wasserverlust erfolgen würde. Zur Ergänzung der bisher vorliegenden Untersuchungen über die Wasserabgabe des Kaolins wurde auch ein Naturprodukt mit in den Bereich der Versuche gezogen.

Die Methode war folgende: Die in Tiegel eingewogenen Substanzen wurden von 100—360° im Trockenschrank, von da ab im elektrischen Tiegelofen mit Regulierwiderstand erhitzt. Die Temperaturen wurden bis 360° mit Thermometer, die höheren bis 640° mittels Thermoelements gemessen. Bei jeder bestimmten Temperatur wurde 4—5 Stdn. erhitzt. Die getrockneten Körper sind hygroskopisch.

Das Naturprodukt war ein geschlämmter Kaolin aus Seilitz bei Meißen und hatte die Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2.77 \text{SiO}_2 + 2.07 \text{H}_2\text{O}$ , war also nicht noch mit geringen Quarzmengen verunreinigt. Es zeigte sich, daß der Kaolin seine 2 Mole Wasser ab 360° kontinuierlich verliert und bei 640° wasserfrei geworden ist, das künstliche Produkt gibt bis auf 1 Mol kontinuierlich sein Wasser bis 260° ab, um das letzte Mol, welches während eines Intervalles von 100° erhalten bleibt, von 360—640° zu verlieren. Der Unterschied zwischen natürlichem Kaolin und den künstlichen Produkten in bezug auf die Wasserabgabe besteht mithin darin, daß bei ersterem beide Mole gleichzeitig und zwar ab 360° abgegeben werden, während bei letzteren das erste Mol zwischen 110° und 245°, das zweite ebenfalls ab 360° weggeht. Das eine der beiden Wassermoleküle ist in den künstlichen »Kaolinen« in gleicher Weise wie beim natürlichen, nämlich chemisch gebunden und ein wesentlicher Bestandteil des Moleküls. Das andere Wasser hat zunächst den Charakter von Gel-Wasser, wird aber im Laufe der Alterung und der sich dabei ausbildenden Raumbitterstruktur möglicherweise ebenfalls in das Molekül aufgenommen. Es dürfte demnach von Interesse sein, an sehr lange gealterten Produkten den Verlauf der Wasserabgabe zu verfolgen.

Für Betrachtungen über die Genesis des Kaolins ergibt die vorliegende Untersuchung, daß im System  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  bei großer Verdünnung und in neutralem, wäßrigem Medium unbeeinflusst von einem Überschuß an Kieselsäure und unabhängig von der Zeitdauer der Reaktion nur eine Verbindung, nämlich  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}$  gebildet zu werden vermag, und zwar mit besonderer Leichtigkeit dann, wenn auf 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mindestens 6 Mole  $\text{SiO}_2$  zur Verfügung stehen, wie dies im Feldspat der Fall ist.