

dass Schichten von Calciumhydroxyd, bei denen jedes dritte Calciumion fehlt, unterteilt sind von Schichten von basischem Aluminiumsalz. Die beim Hydroxychlorid festgestellte Variabilität der Zusammensetzung wird darauf zurückgeführt, dass ein Teil der Säureionen durch Hydroxylionen und das Wasser durch Aluminiumhydroxyd ersetzbar ist. Dieser Versuch zur Deutung der Konstitution der Calcium-Aluminiumsalze steht in Übereinstimmung mit einem Strukturvorschlag von *Tilley* und *Megaw* für das natürlich vorkommende Tetracalcium-Aluminathydrat Hydrocalumit.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorg. Abteilung.

14. Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III

von W. Feitknecht.

Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd

experimentell bearbeitet von M. Gerber.

(27. XII. 41.)

1. Einleitung.

Die in der vorangehenden Arbeit mitgeteilten Ergebnisse über die Fällung von gemischten Lösungen von Calcium- und Aluminiumsalz haben uns veranlasst, auch die Mischfällungen aus Magnesium-Aluminiumsalzlösungen zu untersuchen.

Beim Versuch, Aluminium- und Magnesiumion nebeneinander durch elektrometrische Titration mit Natronlauge zu bestimmen, fanden *Treadwell* und *Bernasconi*¹⁾, dass zwei getrennte Potentialsprünge auftreten. Sie stellten fest, dass der erste sehr scharf ausgebildet ist und der vollendeten Fällung des Aluminiumchlorids entspricht. Der zweite ist wesentlich flacher und erscheint kurz vor dem Punkt, an dem der Potentialsprung für die vollendete Bildung des Magnesiumhydroxyds zu erwarten ist. Merkwürdigerweise bleibt dann weiter der Aluminatsprung aus, sofern das Magnesiumion und Aluminiumion in ungefähr äquivalenten Mengen angewandt werden. Die Autoren deuten diese Beobachtung durch die Annahme, dass die beiden Hydroxyde eine Adsorptionsverbindung bilden mit dem Aluminiumhydroxyd als negativem Bestandteil, wodurch seine Löslichkeit verringert und die Aluminatbildung erschwert würde.

Durch diese Beobachtung von *Treadwell* und *Bernasconi* wurden wir in unserer Auffassung bestärkt, dass sich aus gemischten Lösungen

¹⁾ Helv. 13, 500 (1930).

von Magnesium- und Aluminiumsalz eine Doppelverbindung ausscheiden kann. Wir haben deshalb ähnlich wie bei den Fällungen der Calcium-Aluminiumsalzlösungen Versuchsreihen mit wechselnden Mengen von Magnesium- und Aluminiumsalz mit Lauge gefällt und die frischen und verschieden lange gealterten Niederschläge nach dem Isolieren und Trocknen röntgenographisch untersucht. Nebst dem haben wir auch eine Titrationskurve in der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Anordnung aufgenommen. Wir arbeiteten fast ausschliesslich mit 0,1-m. Lösungen.

2. Mischfällungen aus Magnesium-Aluminiumchloridlösungen.

1. Ähnlich wie in der vorangehenden Arbeit haben wir, bevor wir zu den Mischfällungen übergangen, zuerst das Verhalten reiner Magnesiumchloridlösung und der daraus entstehenden Niederschläge unter den von uns gewählten Arbeitsbedingungen untersucht. Über das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds liegen sehr viele Bestimmungen vor¹⁾, die zu recht abweichenden Werten führten. *Gjalback*²⁾ hat gezeigt, dass frisch gefälltes beträchtlich leichter löslich ist als gealtertes und gibt für die Löslichkeitsprodukte $6,3 \times 10^{-10}$ bzw. $1,2 \times 10^{-11}$ an. Bei der elektrometrischen Titration fanden wir tatsächlich den Beginn der Ausfällung erst bei einem etwas höhern p_H als nach dem Löslichkeitsprodukt von $1,2 \times 10^{-11}$ zu erwarten wäre.

Aus einer Untersuchung von *Fricke, Schnabel und Beck*³⁾ über den Wärmeinhalt verschieden aktiver Formen des Magnesiumhydroxyds ist zu schliessen, dass die grössere Löslichkeit der frisch gefällten Form wohl zur Hauptsache auf die grosse Oberflächenentwicklung zurückzuführen ist. Wir haben eine ganz frische Fällung nach der in der vorangehenden Arbeit geschilderten Methode möglichst rasch isoliert und röntgenographisch untersucht. Das Röntgenogramm entspricht demjenigen des normalen Hydroxyds, allerdings waren die Basis- und Pyramidenreflexe sehr stark verbreitert, die Prismenreflexe aber ziemlich scharf. Es lässt sich daraus schliessen, dass das Magnesiumhydroxyd unter diesen Bedingungen in der normalen Krystallart, aber in äusserst dünnen Blättchen ausfällt. Die Blättchendicke lässt sich aus der Linienverbreiterung nach der Formel von *Brill*⁴⁾ auf wenige Molekellagen, die Blättchenbreite auf mehrere hundert Å schätzen. Beim Altern vergröbern sich die Teilchen langsam.

¹⁾ Vgl. *R. Näsänen*, Z. physikal. Ch. [A] **188**, 272—83 (1941).

²⁾ *Gjalback*, Z. anorg. Ch. **144**, 269 (1925); *Treadwell und Bernasconi*, l. c.

³⁾ Z. El. Ch. **42**, 1242 (1936).

⁴⁾ Koll. Z. **69**, 301 (1934).

2. Wir haben in der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Apparatur eine ungefähr äquimolekulare Mischung von Aluminium- und Magnesiumchlorid ebenfalls potentiometrisch titriert. Die von uns erhaltene Kurve ist ganz in Übereinstimmung mit den von *Treadwell* und *Bernasconi* angegebenen Resultaten. Zum Vergleich mit der Mischfällung einer Calcium-Aluminiumchloridlösung geben wir sie in Fig. 1 wieder. Es fällt auf, dass sich der Hydroxydsprung

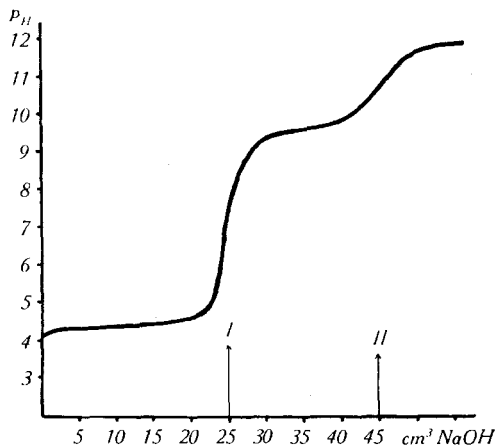


Fig. 1.

Fällungskurve einer Aluminium-Magnesiumchloridlösung.

gerade bei dem p_H verflacht, bei dem in reiner Lösung das Magnesiumhydroxyd auszufallen beginnt. Die beim Fällen der Calcium-Aluminiumchloridlösung beobachtete Verflachung bei einem p_H von ca. 7, die mit der Auflösung des Aluminiumhydroxyds im Zusammenhang stand, tritt also hier nicht ein. Die Magnesiumionen vermögen demnach nicht wie diejenigen des Calciums die Auflösung des Aluminiumhydroxyds nach einem niedrigeren p_H zu verschieben. Sie fallen vielmehr ganz unabhängig von der Anwesenheit des Aluminiumhydroxyds aus, wenn das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds überschritten ist. Trotzdem findet man in den Mischfällungen röntgenographisch kein krystallisiertes Magnesiumhydroxyd.

3. Die weitere Untersuchung dieser Mischfällungen erfolgte in der gleichen Weise wie in der vorangehenden Arbeit beschrieben wurde. Normalerweise wurde auch mit einem Überschuss von 5% Natronlauge gefällt.

Die Niederschläge waren sehr voluminös und durchscheinend, am voluminösesten die an Magnesiumhydroxyd reichsten. Beim Altern trat eine langsame Verdichtung ein, die in den aluminiumhydroxydreichen Proben sehr beträchtlich war und in drei Tagen zu einer Verminderung des Endvolumens auf fast $\frac{1}{3}$ führte, während in der

magnesiumhydroxydreichsten in der gleichen Zeit nur eine Volumabnahme von etwas mehr als 30 % erfolgte.

Unter dem Mikroskop waren unregelmässige, sehr lockere und vollständig amorphe Flocken zu beobachten. Bei den aluminiumhydroxydreichen Mischungen traten im Laufe einiger Tage in den Flocken viele, sehr kleine, im polarisierten Licht aufhellende Teilchen auf, die vermutlich Bayerit waren. In den übrigen Fällungen waren mikroskopisch keine krystallinen Anteile zu beobachten.

Die sofort nach dem Fällen isolierten Niederschläge geben unabhängig vom Mischungsverhältnis ein sehr ähnliches Röntgendiagramm, auf dem neben einer schwachen, unregelmässig nach aussen abfallenden diffusen Schwärzung wie beim frischgefällten Aluminiumhydroxyd einige wenige schwache Linien der Doppelverbindung zu beobachten sind. Die Linien des Magnesiumhydroxyds treten auch bei einem Verhältnis $Mg^{++}:Al^{+++} = 4$ nicht auf, wohl aber bei einem solchen von 9.

Schon nach einstündiger Alterung ist die Ordnung zu krystallinen Produkten ziemlich weit fortgeschritten. Die Mg^{++} -reicheren Präparate, bis zu einem Verhältnis $Mg^{++}:Al^{+++} = 3:2$, zeigen nur die intensiven, noch etwas verbreiterten Linien der Doppelverbindung. Reflexe höherer Ordnung fehlen. Bei weiterem Altern findet noch eine geringe Gitterausheilung und Teilchenvergrößerung statt. Diagramme solcher Präparate zeigen etwas schärfere Linien, und es treten weitere Reflexe höherer Ordnung hinzu. Charakteristisch ist das Fehlen der hkl mit grösseren l (vgl. Fig. 2,1).

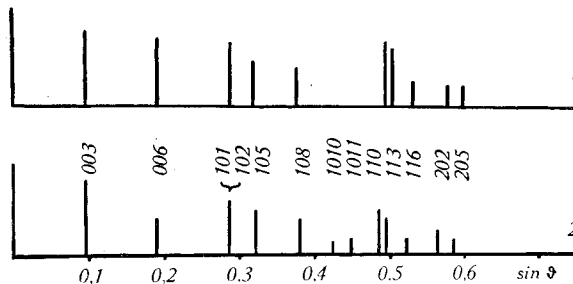


Fig. 2.

Röntgendiagramme von: 1) Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd, 2) grünem Kobaltdihydroxychlorid.

In Präparaten mit 60 und mehr Molprozent Aluminiumhydroxyd zeigen die Diagramme neben den Linien des Doppelhydroxyds für Bayerit charakteristische Linien. Es scheint aber wie bei den Calcium-Aluminiumhydroxydfällungen eine besondere Varietät des Bayerits zu entstehen.

Aus allen diesen Beobachtungen ergibt sich das folgende Bild über die Vorgänge, die sich beim Fällen einer Aluminium-

und Magnesiumchlorid enthaltenden Lösung abspielen. Steigt die Hydroxylionen-Konzentration nach der Ausfällung des Aluminiumhydroxyds so hoch, dass das Löslichkeitsprodukt von aktivem Magnesiumhydroxyd überschritten wird, so scheidet sich dieses in äusserst feiner, wahrscheinlich molekularer Verteilung an der ausserordentlich stark entwickelten Oberfläche des amorphen Aluminiumhydroxyds aus. Dabei findet zum Teil wohl sofort eine Ordnung zu der Doppelverbindung statt, die nach erfolgter Fällung rasch weiter geht und auf die Tendenz des Magnesiumhydroxyds, sich zu molekularen Schichten zusammenzulagern, zurückzuführen ist. Bei Mischungen mit grossem Aluminiumhydroxydgehalt geht das überschüssige Aluminiumhydroxyd in der alkalischen Lösung in eine kristallisierte Form über.

Es sei noch erwähnt, dass beim Versetzen einer Natriumaluminatlösung mit Magnesiumchlorid die gleiche Doppelverbindung entsteht.

3. Zusammensetzung und Konstitution der bei Mischfällungen entstehenden Magnesium-Aluminium-doppelverbindung.

1. Bei der angewendeten Arbeitsmethode entspricht das Verhältnis $Mg^{++}:Al^{+++}$ in den Niederschlägen demjenigen in der Lösung. Aus der Titrationskurve folgt, dass nach Zusatz der äquivalenten Laugenmenge der Niederschlag nur Hydroxyd und kein basisches Salz enthalten kann, dass also ein Doppelhydroxyd vorliegen muss. Wir haben aus diesen Gründen darauf verzichtet, die Zusammensetzung der Doppelverbindung auch noch durch Analysen zu ermitteln.

Aus den oben mitgeteilten Beobachtungen folgt schon, dass sie offenbar keine konstante Zusammensetzung hat. Man kann versuchen, die Grenzen, innerhalb deren das Verhältnis Mg^{++} zu Al^{+++} variieren kann, so zu ermitteln, dass Präparate aus Lösungen verschiedener Zusammensetzung röntgenographisch untersucht werden und festgestellt wird, wann einerseits keine Bayerit- und andererseits keine Magnesiumhydroxydlinien auftreten. Allerdings ist diese Methode nicht sehr genau, da gerade bei solchen Systemen aus hochdispersen Stoffen die Empfindlichkeit des röntgenographischen Nachweises von Verunreinigungen sehr gering ist. Wir konnten nachweisen, dass Präparate, bei denen das Verhältnis $Mg^{++}:Al^{+++}$ zwischen 1,5 und 4 lag, nur die Reflexe des Doppelhydroxyds zeigten. Die Zusammensetzung scheint also innerhalb recht weiter Grenzen schwanken zu können.

Es fragt sich weiter, ob neben dem Doppelhydroxyd auch noch ein basisches Doppelchlorid existiert. Um diese Frage zu prüfen, haben wir verschiedene Proben einer Lösung mit 4 Teilen Magnesium- und 1 Teil Aluminiumchlorid mit verschiedenen Laugenmengen von

einem Unterschuss von 15 % bis zu einem Überschuss von 15 % versetzt. Die gealterten Präparate aller dieser Fällungen gaben genau das gleiche Diagramm.

Ferner haben wir Magnesiumoxyd in verschiedenen Verhältnissen in Lösungen von Aluminiumchlorid eingetragen. Bei geeigneten Mischungsverhältnissen erhielten wir ebenfalls Präparate, die nur die Linien der Doppelverbindung zeigten. Diese Präparate erwiesen sich als stark chloridhaltig, so dass also hier ein basisches Doppelchlorid vorliegt. Diese Produkte werden gegenwärtig noch eingehender untersucht, und es soll später ausführlicher darüber berichtet werden.

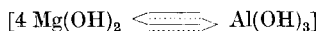
Aus den angeführten Versuchen kann geschlossen werden, dass ein basisches Magnesium-Aluminiumchlorid existiert, das isomorph ist mit dem Doppelhydroxyd, dass also bei letzterem ein Teil der Hydroxylionen durch Chlorionen ersetzt werden kann, ohne dass sich die Struktur ändert.

2. Diese Doppelverbindungen von Magnesium und Aluminium erweisen sich als isotyp mit den grünen Hydroxyhalogeniden des Kobalts und dem grünen Kobalt(II,III)-hydroxyd und -hydroxychlorid. In Fig. 2,2 ist das Diagramm des grünen Hydroxychlorids des Kobalts aufgetragen, und zwar ist die mit Eisenstrahlung hergestellte Aufnahme auf Kupferstrahlung umgerechnet; die Diagramme sind sehr ähnlich.

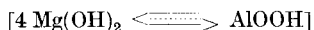
Auf Grund dieser Analogie lässt sich das Diagramm der Magnesium-Aluminiumverbindung ohne weiteres indizieren; in Fig. 2,1 sind die Indizes angegeben. Ferner lassen sich die Dimensionen der Elementarzelle berechnen; bei Wahl eines hexagonalen Achsenkreuzes ergeben sich die Werte: $a = 3,09 \text{ \AA}$, $c = 23,7 \text{ \AA}$. a ist rund $0,05 \text{ \AA}$ kleiner als beim reinen Magnesiumhydroxyd.

Daraus, und aus der Analogie zum grünen Kobalt(II,III)-hydroxyd ergibt sich die folgende Konstitution: Schichten vom gleichen Bau wie beim Magnesiumhydroxyd sind rhomboedrisch übereinander angeordnet mit einem Abstand von $7,9 \text{ \AA}$, dazwischen sind molekulare Schichten von ungeordnetem Aluminiumhydroxyd eingebaut. Bei den chloridhaltigen Produkten ist ein Teil der Hydroxylionen des Aluminiumhydroxyds durch Chlorionen ersetzt.

Aus der Analogie zum grünen Kobalt(II,III)-hydroxyd ergibt sich für die Idealzusammensetzung die Formel



oder mit einer Molekel Wasser weniger



Der über diese Formel hinausgehende Gehalt an Aluminiumhydroxyd kann darauf zurückgeführt werden, dass mehr davon in den Zwischenschichten eingelagert sein kann, oder was wahrschein-

licher ist, dass ein Teil des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ der Hauptschichten durch AlOOH ersetzt ist.

4. Zusammenfassung.

1. Beim Fällen von gemischten Lösungen von Magnesium- und Aluminiumchlorid mit einem geringen Überschuss von Natronlauge entsteht bei einem Mischungsverhältnis von Magnesium- zu Aluminiumion zwischen 1,5 und 4 ein Doppelhydroxyd mit charakteristischem Röntgendiagramm.

2. Das Röntgendiagramm lässt sich hexagonal rhomboedrisch indizieren und führt zu einer Elementarzelle mit $a = 3,09 \text{ \AA}$ und $c = 23,7 \text{ \AA}$. Aus der Isotopie mit dem grünen Kobalt(II,III)-hydroxyd wird geschlossen, dass die Verbindung ein Doppelschichtengitter besitzt mit Hauptschichten von geordnetem Magnesiumhydroxyd und Zwischenschichten von ungeordnetem Aluminiumhydroxyd.

Bern, Chem. Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

15. Hochgereinigte Kolloide¹⁾

(Von der Elektrodialyse zur Elektrodekantation)

von Wolfgang Pauli.

(27. XII. 41.)

1. Überraschend spät hat sich die Kolloidforschung die allgemeine Forderung des Chemikers zu eigen gemacht, ihre Stoffe im Zustande höchster Reinheit zur Untersuchung ihres Aufbaues und ihrer Eigenschaften zu verwenden. In der Tat sind viele richtunggebende Arbeiten an Kolloiden mit starker Verunreinigung, insbesondere durch Elektrolyte, ausgeführt worden. Dies war möglich, weil die Zustandsänderungen der Kolloide wie Farbumschläge, Trübungen vielfach empfindliche Reaktionen darstellten, an denen sich die begleitenden molekulardispersen Stoffe scheinbar nicht beteiligten oder gegenüber den zur Auslösung der Kolloidreaktionen benutzten Zusätzen noch immer mengenmässig stark zurücktraten. So hat *R. Zsigmondy*²⁾ seine berühmten Untersuchungen über die Schutzwirkung mit seinem Formolgoldsol ausgeführt, in welchem

¹⁾ Der Inhalt dieser Mitteilung bildete den Gegenstand des ersten Teiles eines Vortrages „Herstellung und Aufbau reiner Kolloide“ am 15. Jänner 1940 in der Chem. Gesellschaft Zürich.

²⁾ *R. Zsigmondy*, Kolloidchemie, V. Aufl., Leipzig 1927; *R. Zsigmondy* und *P. A. Thiessen*, Das kolloide Gold, Leipzig 1925.