

3. Durch Entwässern einer entsprechend zusammengesetzten Mischung von MgO und MgCl_2 und Wasser bei erhöhter Temperatur kann das Hydroxychlorid $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ hergestellt werden.

4. $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ist isotyp mit MgCl_2 und krytallisiert im C 19-Typ. Aus geometrischen Überlegungen folgt, dass die OH - und Cl -Ionen statistisch über die Anionenplätze verteilt sind.

5. Die wasserfreien Hydroxychloride $1 \text{ MgCl}_2, 3 \text{ Mg}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Mg}(\text{OH})_{1,50}\text{Cl}_{0,50}$ und $1 \text{ MgCl}_2, 5 \text{ Mg}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Mg}(\text{OH})_{1,67}\text{Cl}_{0,33}$ haben die gleiche Struktur und krytallisieren im C 6- oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Typ. Sie entsprechen ungefähr den Endgliedern einer Verbindung wechselnder Zusammensetzung, bei der sich die Cl - und OH -Ionen, die statistisch über die Anionenplätze verteilt sind, innerhalb der angegebenen Mischungsverhältnisse statistisch vertreten können.

6. Die Hydroxychloride mit 7 und 5 Wasser besitzen eine Kettenstruktur, bei der wahrscheinlich Bänder von Hydroxychlorid von ähnlichem Bau wie die Schichten der entwässerten Verbindung unterteilt sind von Ketten oder Bändern von Wasser. $3 \text{ Mg}(\text{OH})_2, 1 \text{ MgCl}_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$ und $5 \text{ Mg}(\text{OH})_2, 1 \text{ MgCl}_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$ besitzen die gleiche Struktur.

7. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen und weiterer Versuche wird die Erhärtung der Magnesiazeemente gedeutet.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

176. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd und -Hydroxydoppelchlorid¹⁾

von W. Feitknecht und F. Held.

(11. IX. 44.)

1. Einleitung.

Kürzlich wurde gezeigt²⁾, dass aus Lösungen, die Magnesium- und Aluminiumsalz enthalten, beim Versetzen mit einem geringen Laugenüberschuss ein Doppelhydroxyd von Magnesium und Aluminium entsteht. Es ist isotyp mit dem grünen Kobalthydroxychlorid und besitzt ein Doppelschichtengitter. Es zeigt keine konstante Zusammensetzung, indem einerseits Magnesium und Aluminium gegenseitig ersetzbar sind und sich auch die Hydroxylionen gegen Chlorionen austauschen lassen, also auch ein Hydroxydoppelchlorid gleicher Struktur gebildet werden kann.

¹⁾ 5. Mitteilung über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze, 4. Mitteilung vgl. *Helv.* **25**, 555 (1942).

²⁾ W. Feitknecht und M. Gerber, *Helv.* **25**, 131 (1942).

Die Grenzen der Ersetzbarkeit von Magnesium und Aluminium, sowie deren Ursache wurde seinerzeit noch nicht näher abgeklärt. Ebenso war die Bildung des Hydroxydoppelchlorids nur qualitativ nachgewiesen worden. Wir haben im Anschluss an die oben mitgeteilten Untersuchungen über die Hydroxychloride des Magnesiums auch die Frage der Bildung der Hydroxydoppelchloride mit Aluminium weiterverfolgt.

2. Der Homogenitätsbereich des Magnesium-Aluminiumhydroxyds.

Um diesen Homogenitätsbereich etwas genauer als früher festzulegen, wurden Lösungen, die Magnesium- und Aluminiumchlorid in wechselnden Mengen enthielten, mit einem Überschuss von 5 % Lauge gefällt. Das Verhältnis von Magnesium- zu Aluminiumhydroxyd im Niederschlag entspricht bei dieser Arbeitsweise demjenigen in der Lösung. Es wurden vor allem die Mischungen in der Nähe der Grenzen untersucht.

Die Niederschläge wurden nach dem Altern isoliert und röntgenographisch identifiziert. Es zeigte sich, dass bei 20 Molprozenten Magnesiumhydroxyd die Röntgendiagramme neben den Linien des Doppelhydroxyds die intensivsten Linien eines Aluminiumhydroxyds mit bayeritähnlicher Struktur zeigten. Aber schon bei 33 Molprozenten Magnesiumhydroxyd enthielt das Diagramm nur die Linien des Doppelhydroxyds und das gleiche Diagramm wurde bei allen Mischungen bis zu 87 Molprozenten erhalten. Bei 90 Molprozenten traten nebstdem deutlich die Linien des Magnesiumhydroxyds auf. Somit ist der Homogenitätsbereich dieser Verbindung sehr gross und liegt ungefähr zwischen 30 und 87 Molprozent Magnesiumhydroxyd. Viel genauer lässt sich der Wert bei der geringen Empfindlichkeit der röntgenographischen Methode nicht angeben.

Ein Unterschied in den Gitterdimensionen liess sich bei den verschieden zusammengesetzten Präparaten nicht nachweisen. Da die Linien etwas verbreitert sind und die Reflexe höherer Ordnung fehlen, sind die Bestimmungen nicht sehr genau, doch lässt sich sagen, dass der Schichtenabstand weniger als einige Zehntel, der Abstand a weniger als einige Hundertstel Å variiert. Das Röntgendiagramm ist in den früheren Arbeiten angegeben worden¹⁾. Die Gitterdimensionen sind $a = 3,09$ Å, $c = 23,7$ Å.

Wie früher mitgeteilt wurde, ist die Idealformel für diese Verbindung $4 \text{ Mg}(\text{OH})_2$, 1 AlOOH . Bei dieser Zusammensetzung besteht das Gitter aus geordneten Hauptschichten von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und ungeordneten Schichten von AlOOH . Es ist anzunehmen, dass bei den Präparaten mit mehr Aluminiumhydroxyd ein Teil der Magnesium-

¹⁾ Vgl. vorangehende Arbeit, Fig. 1d.

ionen durch Aluminiumionen, ein Teil der Hydroxyl- durch Sauerstoffionen ersetzt ist. Bei der Ähnlichkeit der Ionenradien ist ein solcher Ersatz durchaus möglich, und bei Silicaten öfters beobachtet. Diese Auffassung findet durch die Untersuchung der Hydroxydoppelchloride eine Bestätigung.

Für diese Präparate ergibt sich dann die Formel $[x \text{ Mg(OH)}_2, y \text{ AlOOH}], 1 \text{ AlOOH}$, wobei $x + y = 4$ ist. Für den aluminiumhydroxydreichsten Vertreter dieser Verbindung erhält man nach dieser Formulierung: $[1,67 \text{ Mg(OH)}_2, 2.33 \text{ AlOOH}], 1 \text{ AlOOH}$; es enthalten also auch die Hauptschichten mehr Aluminium- als Magnesiumhydroxyd.

Ein die Idealzusammensetzung übersteigender Betrag an Magnesiumhydroxyd ist sehr wahrscheinlich ungeordnet in die Zwischenschicht eingelagert. Für diese Präparate kommt man zu der Formulierung $4 \text{ Mg(OH)}_2[m \text{ AlOOH}, n \text{ Mg(OH)}_2]$, wobei $m + n = 1$ ist. Für die Grenzzusammensetzung ergibt sich dann die Formel $4 \text{ Mg(OH)}_2, [0,63 \text{ AlOOH}, 0,37 \text{ Mg(OH)}_2]$.

3. Herstellung des Doppelchlorids durch Fällung.

In einer ersten Gruppe von Versuchsreihen wurde das Doppelchlorid durch Fällen einer Lösung, die Magnesium- und Aluminiumchlorid enthielt, mit ungenügenden Mengen Natronlauge und Alternlassen der Niederschläge hergestellt. Die Bodenkörper waren auch nach der Alterung sehr voluminös und schleimig und konnten nicht im *Kapsenberg*-Apparat filtriert werden. Sie mussten durch Abzentrifugieren gereinigt und isoliert werden. Dabei erwies sich als notwendig, dem Waschwasser Alkohol und Aceton beizufügen, um das Peptisieren zu unterdrücken. Die Präparate wurden über festem Ätznatron im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das Aluminiumion wurde in essigsaurer Lösung mit Oxychinolin vom Magnesiumion getrennt und gravimetrisch bestimmt; das Magnesiumion in der ammoniakalischen Lösung ebenfalls mit Oxychinolin ermittelt. Die Methode ist nicht sehr genau, genügte aber für unsere Zwecke.

Es wurden nur Mischlösungen verwendet, die Magnesium- und Aluminiumchlorid im Verhältnis der Idealzusammensetzung des Doppelhydroxyds enthielten. Sie wurden durch Mischen von 4 Teilen 0,1-m. MgCl_2 und 1 Teil 0,1-m. AlCl_3 hergestellt.

Versetzt man eine solche Lösung mit einer dem Aluminiumchlorid äquivalenten Menge Lauge, so fällt Al(OH)_3 aus, das nach 3tägiger Alterung ein bayeritähnliches Röntgendiagramm gibt. Fügt man aber so viel Lauge hinzu, dass auch noch $\frac{1}{4}$ des Magnesiumchlorids als Hydroxyd gefällt werden kann, so zeigt der Niederschlag nach dem Altern schon das reine Diagramm des Doppelhydroxyds. Bei noch grösseren Laugenmengen bis zum Äquivalenzpunkt werden stets Niederschläge erhalten, die ein identisches Diagramm ergeben.

Die ungefähre Wasserstoffionenkonzentration über den gealterten Bodenkörpern wurde mit Lyphanpapier vor dem Isolieren festgestellt, das p_H liegt, bis in die Nähe des Äquivalenzpunktes, etwas über 6 (vgl. Tabelle 1). Demgegenüber ergibt die elektrometrische Titration solcher Lösungen, dass das Magnesiumhydroxyd erst bei einem p_H von ungefähr 9 auszufallen beginnt.

Misst man allerdings das p_H der vom Niederschlag abzentrifugierten klaren Lösung elektrometrisch, so findet man ebenfalls den oben angegebenen ganz schwach sauren Wert. Es ist von einigem Interesse, dass die Wasserstoffelektrode auf die Mischung mit Niederschlag und die klare Lösung nicht gleich anspricht.

In der Tabelle 1 sind die Analysendaten der in oben angegebener Weise isolierten Niederschläge wiedergegeben.

Tabelle 1.

Nr.	% NaOH	pH	Zusammensetzung			auf 1 Al kommen		Umrechnung auf Strukturf.			
			% Al	% Mg	% Cl	Mg	Cl	aAl	bMg	cCl	H ₂ O
18b	47,6	5,7	16,99	22,32	9,80	1,46	0,44	1,04	2,96	0,90	0,6
18c	66,7	5,9	11,55	27,25	10,92	2,62	0,72	0,39	3,61	1,00	0,6
18d	85,8	6,2	8,87	30,48	11,22	3,81	0,96	0,04	3,96	1,00	0,15
18e	105	11,8	9,96	31,80	0,93	4,01	0,08	0	4	0	0,25

Wie schon bemerkt, bietet die beim Isolieren angewendete Methode nicht vollkommene Gewähr, dass die Niederschläge genügend gereinigt werden. Wir haben deshalb in einer zweiten Versuchsreihe die Zusammensetzung der Bodenkörper wie bei früheren ähnlichen Produkten aus der Zusammensetzung der Ausgangs- und Endlösungen und aus dem Mischungsverhältnis ermittelt¹⁾. Die Resultate sind zwar auch nicht sehr genau, da sie aus der Summation einer Reihe von Bestimmungen ermittelt werden müssen. Durch Abfiltrieren und Wägen des Niederschlags liess sich auch der Prozentgehalt der einzelnen Bestandteile berechnen. In der Tabelle 2 sind die so erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	% NaOH	Zusammensetzung			auf 1 Al kommen		Umrechnung auf Strukturf.			
		% Al	% Mg	% Cl	Mg	Cl	aAl	bMg	cCl	H ₂ O
19b	63	12,42	27,79	11,28	2,48	0,69	0,45	3,55	0,99	0
19c	83	8,86	28,99	11,30	3,64	0,97	0,08	3,92	1,03	0,85
19d	90	8,35	30,20	10,90	3,98	0,98	0	4	1	0,55
19e	95	8,85	31,81	2,68	3,99	0,23	0	4	0,23	0,50
19f	100	8,92	31,91	0,12	3,89	0,01	0	4	0	0,60

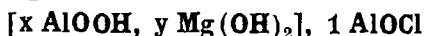
Aus den Zahlen der beiden Tabellen geht hervor, dass der Magnesium- und Chlorgehalt mit zunehmender Laugenmenge zunächst zunimmt. Bei Zusatz von ca. 90 % der äquivalenten Lauge kommen im Niederschlag auf 4 Mg 1 Al, wie in der Lösung, und zudem ein Maximum von 1 Cl. Der Bodenkörper hat also die Zusammensetzung 4 Mg(OH)₂, 1 AlOCl, was als Idealformel des Hydroxydoppelchlorids bezeichnet werden kann.

Bei weiterem Laugenzusatz wird das Chlorion kontinuierlich durch Hydroxylion ersetzt, wobei das Gitter unverändert bleibt. Die Änderungen der Gitterdimensionen sind dabei zu klein, um nachgewiesen werden zu können. Hydroxydoppelsalz und Doppelhydroxyd sind demnach miteinander isomorph und kontinuierlich ineinander überführbar.

Zur Deutung des wechselnden Gehaltes an Magnesium und Chlor in den mit kleineren Laugenmengen hergestellten Präparaten

¹⁾ Feitknecht und Weidmann, Helv. 26, 1911 (1943).

ist wie beim Doppelhydroxyd anzunehmen, dass ein Teil des Magnesiumhydroxyds der Hauptschichten durch Aluminiumhydroxyd ersetzt ist. Diese Präparate müssten dann der Formel



gehorehen, wobei $x + y = 4$ ist. Aus dem Verhältnis des Magnesiums zum Aluminium im Niederschlag lässt sich a und b in einfacher Weise berechnen, ebenso die Anzahl Formelgewichte Cl, die auf das eine als Oxychlorid in der Zwischenschicht befindliche Al kommen; die Anzahl Formelgewichte Cl müssen nach obiger Formel eins sein.

Aus der zweitletzten Kolonne der Tabellen 1 und 2 folgt, dass dies tatsächlich der Fall ist, einzig der Wert für das aluminiumhydroxydreichste Produkt ist etwas zu klein, was möglicherweise auf eine geringe Beimischung von amorphem Aluminiumhydroxyd zurückzuführen ist. Damit ist mit ziemlicher Sicherheit erwiesen, dass auch beim Hydroxydoppelchlorid in den Hauptschichten ein Teil des Magnesium durch Aluminiumhydroxyd ersetzbar ist. Zugleich wird sehr wahrscheinlich gemacht, dass sämtliche Magnesium durch Aluminiumionen, und die Hälfte der OH- durch O-Ionen, ersetzt werden und nicht ein Ersatz durch $\text{Al}(\text{OH})_3$ unter Bildung von Leerstellen in den Metallionenschichten stattfindet. Berechnet man nämlich unter dieser Annahme die Formel, so erhält man besonders in den aluminiumhydroxydreicheren Präparaten ein merkliches Chlorionendefizit.

Berechnet man den Prozentgehalt der verschiedenen Bestandteile, so ergibt die Summe etwas weniger als 100. Nimmt man an, dass die fehlenden Prozente einem Wassergehalt der Präparate zuzuschreiben sind und berechnet daraus die Anzahl Mole pro Formelgewicht, so erhält man die in der letzten Kolonne angegebenen Zahlen. Wie man sieht, schwankt der Wert zwischen 0 und 0,85, woraus zu schliessen ist, dass das Wasser in den hochdispersen Präparaten nur adsorbiert ist. Auch dies ist ein Beweis, dass das Aluminium als AlOOH und AlOCl und nicht als $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ in der Verbindung enthalten ist. Auch die für das Doppelhydroxyd gegebene Formel findet dadurch eine Bestätigung.

4. Herstellung von Hydroxydoppelchlorid aus Magnesiumoxyd und Aluminiumchloridlösung.

Wie schon in der Arbeit mit *M. Gerber* mitgeteilt wurde, erhält man das Hydroxydoppelchlorid auch durch Umsetzen von Magnesiumoxyd mit Aluminiumchloridlösung.

Es wurde im allgemeinen so vorgegangen, dass eine abgewogene Menge Magnesiumoxyd mit einer abgemessenen Menge Aluminiumchloridlösung bestimmter Konzentration versetzt, gut durchgemischt und verschlossen einige Zeit aufbewahrt wurde. In den verdünnten Aluminiumchloridlösungen entstanden weisse Suspensionen, aus denen sich voluminöse Bodenkörper abschieden. In den konzentrierten Lösungen entstanden breiartige

Massen, Erhärtung trat aber auch mit kleinen Mengen von Aluminiumchlorid nicht ein. Die Bodenkörper zeigten keine mikroskopisch auflösbaren Teilchen, bestanden vielmehr aus Gelflocken ohne bestimmte Form.

Die Bodenkörper aus verdünnter Lösung wurden im *Kapsenberg*-Apparat isoliert und gewaschen, die breiartigen mit einer kleinen Zentrifuge. Zum Auswaschen wurden die gleichen Lösungen gebraucht wie bei den durch Fällung erhaltenen Niederschlägen.

In einer Reihe von qualitativen Versuchen wurde röntgenographisch festgestellt, dass in verdünnter Lösung nur innerhalb enger Grenzen des Mischungsverhältnisses Magnesiumoxyd zu Aluminiumchlorid die reine Doppelverbindung entsteht, nämlich nur bei 3:1 und 4:1. Bei kleineren Magnesiumoxydmengen enthalten die Bodenkörper nach dem Altern noch Aluminiumhydroxyd mit bayeritähnlichem Gitter, bei mehr Magnesiumoxyd entsteht neben der Doppelverbindung noch Magnesiumhydroxyd.

Die einige Tage alten Präparate der Doppelverbindung geben schwach verbreiterte Reflexe und Reflexe höherer Ordnung fehlen, zeigen also geringe Teilchengröße und stark fehlgeordneten Bau. Auch durch monatelanges Altern bei Zimmertemperatur oder durch tagelanges Erhitzen auf 80°—100° wird nur eine geringe Vergrößerung der Teilchen und fast keine Verringerung der Fehlordnung erreicht.

Bei der Herstellung der für die quantitative Analyse bestimmten Präparate haben wir die beiden oben angegebenen Mischungsverhältnisse gewählt und die Konzentration der Aluminiumchloridlösung zwischen 0,1-m. bis 2-m. variiert. Die Präparate wurden im allgemeinen 7 Tage unter der Mutterlauge belassen. Die überstehenden Lösungen enthielten Magnesiumchlorid und geringe Mengen Aluminiumchlorid wahrscheinlich als Hydroxysalz; das p_H der überstehenden Lösung betrug rund 6,2.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Sie wurden alle röntgenographisch geprüft und gaben alle nur das Diagramm der Doppelverbindung. Sie zeigten auch alle Übereinstimmung in den Gitterdimensionen.

Tabelle 3.

Nr.	Konz. AlCl ₃	MgO auf 1 AlCl ₃	Zusammensetzung			auf 1 Al kommen		Umrechnung auf Strukturf.			
			% Al	% Mg	% Cl	Mg	Cl	aAl	bMg	cCl	H ₂ O
16a	0,1-m.	3	15,11	23,99	9,34	1,76	0,47	0,82	3,18	0,86	0,65
16c	0,1-m.	4	13,93	25,18	9,74	2,01	0,53	0,67	3,33	0,90	0,52
16d	0,5-m.	4	10,79	25,88	10,50	2,66	0,74	0,38	3,62	1,01	—
16b	2-m.	3	10,38	27,81	11,31	2,98	0,83	0,25	3,75	1,04	0,80
16e	1-m.	4	9,79	28,29	11,00	3,21	0,86	0,19	3,81	1,02	0,85
16f	2-m.	4	8,70	29,28	11,19	3,74	0,98	0,05	3,95	1,03	0,78

Aus der Zusammenstellung folgt, dass bei gleicher Konzentration der Aluminiumchloridlösung durch Erhöhung der Magnesiumoxydmenge der Magnesiumhydroxyd- und zugleich der Chloridgehalt der Doppelverbindung erhöht wird. Bei gleicher Magnesiumoxydmenge hat eine Vergrößerung der Aluminiumchloridkonzentration ebenfalls eine Vermehrung des Magnesiumhydroxyd- und Chloridgehaltes der Doppelverbindung zur Folge.

Berechnet man wie bei den durch Fällung erhaltenen Präparaten die nach der Strukturformel in den Hauptschichten enthaltenen Mengen Aluminium- und Magnesiumhydroxyd ($x + y = 4$) die auf ein Aluminiumoxychlorid der Zwischenschicht kommende Chloridmenge und aus der Differenz den Wassergehalt, so erhält man

die in den vier letzten Kolonnen angegebenen Daten. Man sieht daraus, dass wiederum auf das eine Al der Zwischenschicht rund 1 Cl kommt. Einzig bei den beiden aluminiumhydroxydreichsten Präparaten ist der Chloridgehalt auch hier etwas niedriger. Durch dieses Ergebnis an einem recht umfangreichen Material werden die oben gezogenen Schlüsse gut bestätigt. Der Wassergehalt ist ebenfalls stets kleiner als eins. (Präparat 16d bildet eine Ausnahme; es war offenbar zu wenig getrocknet).

Fasst man das Ergebnis aller analysierter Präparate zusammen, so ergibt sich, dass beim Hydroxysalz maximal rund $1/4$ des Magnesiumhydroxyds der Hauptschichten durch Aluminiumhydroxyd ersetzt werden kann, was etwas weniger ist als beim Doppelhydroxyd. Es existiert eine kontinuierliche Mischungsreihe von diesem aluminiumhydroxydreichsten bis zum aluminiumhydroxydfreien Hydroxydoppelchlorid.

Die Tatsache, dass Mischungen von Magnesiumoxyd und Aluminiumchloridlösung nicht erhärten ist darauf zurückzuführen, dass das Hydroxydoppelchlorid wasserfrei krystallisiert.

Bern, Chemisches Institut der Universität, Anorg. Abteilung.

177. Recherches sur l'amidon XXVIII.

Le glycogène de levure natif

par R. Jeanloz.

(11 IX 44)

Comparativement aux glycogènes de provenance animale, ceux du foie et du muscle du lapin ou celui de moule, le glycogène extrait de la levure a été relativement peu étudié.

*Harden et Young*¹⁾ en 1902, puis en 1912, mettent au point une méthode d'extraction aqueuse après broyage mécanique de la levure et d'élimination des mannanes par le sulfate d'ammonium; ils comparent la coloration à l'iode, l'opalescence et le pouvoir rotatoire du glycogène qu'ils obtiennent avec le glycogène de provenance animale.

En 1925, *Ling, Nanji et Patton*²⁾ modifient la méthode d'extraction en traitant la levure par la soude caustique à 2% à chaud; ils introduisent l'élimination des mannanes par la liqueur de *Fehling*. L'étude du glycogène qu'ils obtiennent est reprise par *Daoud et Ling*³⁾ qui se basent, comme *Harden et Young*, sur la coloration à l'iode, l'opalescence et le pouvoir rotatoire; ils mentionnent, sans autre précision, que des recherches enzymatiques ont été effectuées, confirmant la similitude des glycogènes de levure et animal.

¹⁾ A. Harden et W. J. Young, Soc. **81**, 1224 (1902) et **101**, 1928 (1912).

²⁾ A. R. Ling, D. R. Nanji et F. J. Patton, J. Inst. Brew. **33**, 316 (1925) et Wschr. Brauerei **42**, 205 (1925), dans G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse II, 876 (1932).

³⁾ K. M. Daoud et A. R. Ling, J. Soc. Chem. Ind. Trans. **50**, 379 (1931).