

Über die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumsulfatlösungen und zur künstlichen Darstellung von Alumian.

Von R. Kremann und K. Hüttinger.

Mit 5 Zinkotypen im Text.

Es ist bekannt, daß sich Aluminiumhydroxyd in wässrigen Lösungen von Aluminiumsulfat bis zu einem gewissen Grade löst. Wir konnten bei unseren Versuchen jedoch die Tatsache feststellen, daß sich frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd am besten und raschesten in Aluminiumsulfatlösungen auflöst.

Je länger das Tonerdehydrat (Aluminiumhydroxyd) selbst in wässriger Suspension steht, um so schwerer gelingt es, den Sättigungspunkt von Aluminiumhydroxyd in den Aluminiumsulfatlösungen verschiedener Konzentration zu erreichen.

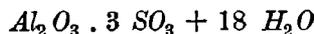
Daß es sich bei diesem Lösungsvorgang nicht etwa um Bildung kolloidaler Lösungen handelt, wie unter anderen für Lösungen von Zink- und Chromhydroxyd von einigen Forschern angenommen wurde, dafür spricht schon der Umstand, daß es gelingt, einen genau definierten Sättigungspunkt von Aluminiumhydroxyd in den Aluminiumsulfatlösungen zu erreichen.

Der Grund des Lösungsvorganges von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumsulfaten liegt zweifelsohne in chemischen Ursachen, wie am naheliegendsten ist in der Bildung von basischen Aluminiumsalzen, Aluminiumhydratosulfaten. Man kennt eine ganze Reihe von diesen Salzen, die sich teilweise aus Aluminiumhydroxyd durch Ersatz der Hydroxydgruppen durch den zweibasischen Säurerest SO_4 herleiten. Es entspricht dem Hydroxyd $Al_2O(OH)_4$ das Salz $Al_2O(SO_4)_2$ und dem Hydroxyd $AlO.OH$ das Salz $(AlO)_2SO_4$. Einzelne dieser Salze entsprechen in der Natur vorkommenden Mineralien, so zum Beispiel:

Felsöbanit	der Zusammensetzung	$(Al_2O_3)_2SO_3 + 10H_2O$
Paraluminit	„	$(Al_2O_3)_2SO_3 + 15H_2O$
Aluminit	„	$Al_2O_3SO_3 + 9H_2O$
Alumian	„	$Al_2O_32SO_3 + 12H_2O$ etc.

Außer diesen auch künstlich dargestellten basischen Sulfaten sind in der Literatur noch solche anderer Zusammensetzung beschrieben worden. Schreiben wir ganz allgemein diese Salze, wie früher

üblich, als zusammengesetzt aus wasserfreier Tonerde und dem Rest SO_3 , aus Gründen der Übersichtlichkeit, so daß reinem Aluminiumsulfat demgemäß die Formel



zukommt, sind in der Literatur nachstehende Salze beschrieben worden:

1. $Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3 + H_2 O$. Dieses Salz wurde von Maus beim Lösen von feuchtem Tonerdehydrat in mäßig konzentrierten Lösungen von Aluminiumsulfat als gummiartige Substanz erhalten¹⁾. Das Salz mit 12 Wasser, identisch mit dem natürlichen Alumian, wurde von Marguerite²⁾ durch vorsichtiges Erhitzen des Ammoniumalauns in Rhomboedern erhalten.

2. $Al_2 O_3 \cdot SO_3 + 9 H_2 O$ wurde beim Kochen der Lösung des vorigen Salzes mit viel $H_2 O$ erhalten, sowie beim Versetzen des neutralen Salzes mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion³⁾.

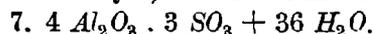
Das Salz mit 6 Wasser erhielt Böttinger durch Erhitzen des neutralen Salzes mit $NaCl$ und $H_2 O$ auf 130—140⁰ 4).

3. $2 Al_2 O_3 \cdot SO_3 + 10 H_2 O$ findet sich als Felsöbanit, $2 Al_2 O_3 \cdot SO_3 + 15 H_2 O$ als Paraaluminit in der Natur. W. Crum.⁵⁾ erhielt ersteres Salz durch Kochen einer Lösung von Aluminiumsulfat mit wässriger $H_2 SO_4$ ⁶⁾.

4. $3 Al_2 O_3 \cdot 4 SO_3 + 30 H_2 O$ erhielt Rammelsberg bei längerem Stehen einer gesättigten Lösung von Tonerdehydrat in verdünnter $H_2 SO_4$ ⁷⁾.

5. $5 Al_2 O_3 \cdot 3 SO_3 + 20 H_2 O$ erhält man nach Debray⁸⁾ durch Kochen einer überschüssigen Lösung des neutralen Salzes mit Zn in einer Platinschale als körnigen Niederschlag.

6. $8 Al_2 O_3 \cdot 5 SO_3 + 25 H_2 O$ erhielt Löwe⁹⁾ in ähnlicher Weise. Nach Debray¹⁰⁾ hat das Salz die Formel:



Ferner sind beschrieben worden die Salze:

8. $5 Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3$ von Marchand¹¹⁾ und Erdmann¹²⁾.

9. $2 Al_2 O_3 \cdot 3 SO_3$ von Gabel¹³⁾ und Mill¹⁴⁾.

10. $3 Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3$ von Lassaigue¹⁵⁾.

¹⁾ Maus, Pogg. Ann. XI. 80 Cv. XC 1354.

²⁾ C. v. 90, 1354.

³⁾ Maus (l. c.), Berzelius J. p. Ch. 39, I; Debray Bull. Soc. Chim. (II) VII. 9.

⁴⁾ A. 224, 224.

⁵⁾ A. 89, 174.

⁶⁾ Vergl. Phillips, Annale of Philosophy IV, 260. Steinberg, J. f. pr. Chemie 32, 495.

⁷⁾ Pogg. Ann. 43, 583.

⁸⁾ Bbl. [2], 7, 9.

⁹⁾ J. pr. Ch. 79, p. 428.

¹⁰⁾ Bull. Soc. Chim. 21, VII. 9.

¹¹⁾ J. p. Ch. 32, 506.

¹²⁾ Jahrb. d. Chemie u. Phys. 1831 ff.

¹³⁾ Jahrb. d. Phys. u. Chemie, 1830, III.

¹⁴⁾ Mill, Quart. J. Sci I. 1828, 302.

¹⁵⁾ Ann. d. Chemie 29, 27.

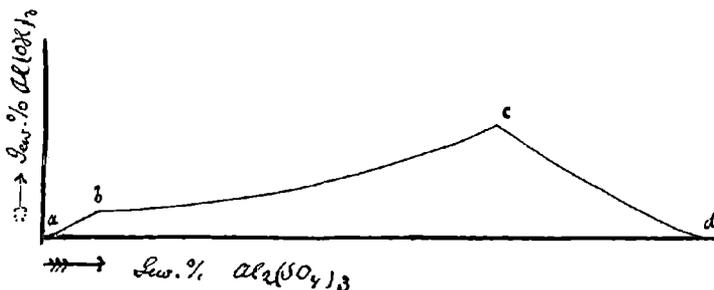
11. $3 Al_2O_3 \cdot 4 SO_3 + 9 H_2O$ von Athanasesco¹⁾ durch Erhitzen einer 30%igen Lösung des neutralen Salzes auf 250° in Rhomboedern.

Pickering hält die meisten basischen Sulfate für Gemenge. Nur solche, deren Zusammensetzung in der Natur vorkommenden Mineralien entspricht, hält der genannte Autor für einheitliche chemische Individuen.

Nachdem wir nun festgestellt hatten, daß der Lösungsvorgang von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumsulfatlösungen kein kolloidaler ist, sondern jedenfalls in der Bildung basischer Sulfate zu suchen ist, stellten wir uns zur Aufgabe zum Nachweis letzterer Annahme die Anzahl und Zusammensetzung der Bodenkörper zu ermitteln, die von Aluminiumhydroxyd gesättigten Aluminiumsulfatlösungen verschiedenster Konzentration vorliegen.

Zu diesem Zwecke untersuchten wir die Änderung der Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd mit dem Gehalte der Aluminiumsulfatlösungen. Bekanntlich geht mit jeder Änderung der Zusammensetzung

Fig. 1.



des Bodenkörpers eine sprunghafte Änderung des Verlaufes der Löslichkeitskurve Hand in Hand. Man kann also aus dem Verlaufe der Löslichkeitskurve von $Al(OH)_3$ aus Lösungen von Aluminiumsulfat verschiedener Konzentrationen feststellen, wie viel verschiedene Bodenkörper vorliegen oder im weiteren, wie viel verschiedene Verbindungen sich aus solchen Lösungen ausscheiden werden. Wir haben die diesbezüglichen Löslichkeitsverhältnisse bei drei verschiedenen Temperaturen, bei 20, 40 und 60° durchgeführt. Bei allen drei Temperaturen ist das Bild der Löslichkeitskurve das beistehende, wenn wir als Abszissen die Konzentration des Aluminiumsulfats, als Ordinaten die des Hydroxyds auftragen. (Fig. 1.) Man kann ganz scharf drei verschiedene Teile der Löslichkeitskurven unterscheiden. Während konzentrierte Aluminiumsulfatlösungen nur wenig $Al(OH)_3$ lösen, nimmt mit sinkendem Gehalt an Aluminiumsulfat die Löslichkeit an Aluminiumhydroxyd zu (dc Fig. 1), um bei einer Konzentration von 32% $Al_2(SO_4)_3$ bei 20°, bzw. 28% bei 40° und 38% bei 60° ein Maximum

¹⁾ C. v. 103, 271.

(*c* Fig. 1) zu erreichen. Mit weiter sinkender Konzentration des $Al_2(SO_4)_3$ nimmt nun die Löslichkeit an $Al(OH)_3$ ab (*cb* Fig. 1), um bei Konzentrationen von 8·6 (20°), 7·3 (40°) und 8·3 (60°) einen neuerlichen Knickpunkt (*b* Fig. 1) aufzuweisen.

Bei weiterem Sinken der $Al_2(SO_4)_3$ Konzentration nimmt auch die Löslichkeit an Aluminiumhydroxyd rasch ab (*ab* Fig. 1). Den drei verschiedenen Stücken der Löslichkeitskurve entsprechen drei verschiedene Bodenkörper, deren Zusammensetzung durch Analyse der Kristalle ermittelt wurde, die sich bei isothermer Einengung aus Lösungen entsprechender Konzentration ausscheiden.

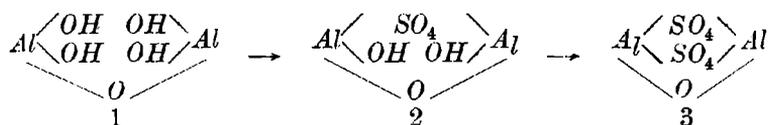
1. Aus konzentrierten Lösungen scheidet sich im Konzentrationsintervall *cd* reines Aluminiumsulfat mit 16 Mol. Wasser aus.

2. Aus mittelkonzentrierten Lösungen, dem Intervall *bc* entsprechend scheidet sich Kristalle der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3 \cdot 12 H_2O$ aus, also der in der Natur vorkommende Alumian.

3. Aus ganz verdünnten Lösungen im Intervall *ab* also liegt, wie aus der deutlichen Richtungsänderung der Löslichkeitskurve zu sehen ist, ein von den früheren verschiedener Bodenkörper vor. Wir vermuten, daß es ein Al_2O_3 reicheres Sulfat ist, konnten jedoch diese Vermutung nicht bestätigen, da durch Analyse infolge der geringen Konzentration der beiden Stoffe die sich ausscheidenden Kristalle nur in ganz geringer Menge zu erhalten waren.

Im weiteren konnten wir durch Messung der Konzentration der Ionen einer Aluminiumsulfatlösung vom Prozentgehalt 26·15 einerseits, einer gleichkonzentrierten an $Al(OH)_3$ gesättigten Aluminiumsulfatlösung andererseits zeigen, daß die Hydrolyse der ersteren geringer ist als die der letzteren. Es ist also das Aluminiumhydroxyd, von dem sich Aluminiumsulfat ableitet, eine stärkere Base, als diejenige Base, von der sich der Alumian ableitet.

Wir müssen annehmen, daß die Bildung von basischen Aluminiumsulfat, als welches der Alumian aufzufassen ist, dadurch erfolgt, daß Hydroxylgruppen durch den Rest SO_4 ersetzt werden:



Betrachten wir ein Aluminiumhydroxyd, das schon ein SO_4 aufgenommen hat, als Base, von der sich Alumian durch Eintritt eines weiteren Restes SO_4 ableitet (Formel 2), so ist leicht einzusehen, daß dieses Hydroxyd schwächer d. h. weniger elektropositiv sein wird durch Eintritt des Restes SO_4 als reines Aluminiumhydroxyd. So wäre notdürftig eine Erklärung zu finden dafür, daß das Experiment in Alumianlösungen eine stärkere Hydrolyse erkennen ließ.

Im weiteren versuchten wir schließlich noch der Frage näherzutreten, ob außer Aluminiumsulfat mit 18 und, wie ein solches von uns gefunden worden war, mit 16 Wasser noch andere Hydrate existieren, und ebenso ob auch wasserärmere Hydrate außer dem Alumian mit 12 Mol. Wasser existieren.

Durch Bestimmung der Maximaltension verschieden stark entwässerter Proben beider Stoffe nach der Müller-Erzbachschen Methode, wie sie im experimentellen Teil ausführlich beschrieben ist, konnten wir nachweisen, daß außer Aluminiumsulfat mit 18 und 16 Mol. Wasser auch solche mit 12 und 2 Mol. Wasser existieren.

Außer Alumian mit 12 Mol. Wasser existieren nur noch Salze mit 11 und 10 Mol. Wasser, welche letzteres direkt in anhydrisches Salz zerfällt, ohne Bildung wasserärmer Hydrate.

Experimenteller Teil.

Löslichkeitsbestimmungen von Aluminiumsulfatlösungen, die mit Aluminiumhydroxyd gesättigt sind.

Zwecks Bestimmung der Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumsulfatlösungen verschiedener Konzentrationen, wurden ca. 200 cm fassende Fläschchen aus Jenaer Glas mit ca. 50 cm Aluminiumsulfatlösungen verschiedener Konzentrationen gefüllt und zwar ungefähr doppelt so stark, als für den betreffenden Versuch beabsichtigt war. Dies hatte seinen Grund in dem Umstand, daß das Aluminiumhydroxyd nicht in wasserfreiem Zustande sondern in wässriger Suspension zugefügt wurde. Wir gaben zu den 50 cm der Aluminiumsulfatlösungen ungefähr das gleiche Volumen einer wässrigen Suspension von Aluminiumhydroxyd, so daß dann die schließliche Konzentration des Aluminiumsulfats etwa halb so viel betrug als der ursprünglich angewandten Lösung entsprach. Um Sättigung an $Al(OH)_3$ zu erzielen, sorgten wir natürlich dafür, daß immer noch ein Überschuß an Aluminiumhydroxyd vorhanden war. Das Aluminiumhydroxyd wurde für jeden Versuch aus Aluminiumsulfatlösungen durch NH_3 frisch gefällt und solange gewaschen bis im Waschwasser kein NH_3 nachzuweisen war. Es ist notwendig, stets frisch gefälltes Hydroxyd zu den Versuchen zu verwenden, da Hydroxyd das selbst in wässriger Suspension längere Zeit steht, in den Aluminiumsulfatlösungen schwerer löslich wird, so daß der Sättigungspunkt nicht erreicht wird. Der Grund hiervon dürfte eben darin liegen, daß das Hydroxyd Wasser abspaltet, wodurch weniger OH -Gruppen zum Ersatz durch SO_4 des Aluminiumsulfats zur Verfügung stehen.

Die nun nach oben beschriebener Weise montierten Fläschchen wurden gut mit Kautschukstöpseln verschlossen und im Thermostaten bei 20, 40 und 60° längere Zeit geschüttelt, meist ca. 3 Tage. Nach dieser Zeit war in allen Fällen Sättigung der Aluminiumsulfatlösungen an Hydroxyd eingetreten, wie wir uns durch besonders angestellte Versuche überzeugen konnten. Nun wurde bei gleicher Temperatur der Bodenkörper absitzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit rasch in Wäggläschen gefüllt. Für jede Konzentration der $Al_2(SO_4)_3$ Lösung wurden mindestens zwei Proben entnommen. Die eine wurde zur Bestimmung des Aluminiums, die andere zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet.

Das gesamte vorhandene Aluminium wurde durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes im Platintiegel bis zur

Gewichtskonstanz als Al_2O_3 bestimmt. (Das vorhandene Sulfat geht hierbei unter Abgabe von Schwefelsäure in Oxyd über.)

Die Schwefelsäure wurde in der zweiten Probe durch Ausfällen mit $BaCl_2$ in saurer Lösung in bekannter Weise als $BaSO_4$ bestimmt. Aus dem erhaltenen $BaSO_4$ wurde die Menge Aluminiumsulfat berechnet, die in der untersuchten Lösung vorhanden war. Aus der Differenz zwischen dem dieser Menge Aluminiumsulfat entsprechenden Al_2O_3 und dem auf gleiche Mengen der Lösung bezogenen Gesamtaluminiumoxyd, wie er sich aus dem zweiten zur Analyse verwendeten Teil ergibt, läßt sich die Menge gelösten $Al(OH)_3$ berechnen.

Die nun folgenden Tabellen geben die diesbezüglichen Versuchsdaten bei 20, 40 und 60° wieder.

Tabelle I (20°).

Nr.	Gramme Lösung zur Bestimmung von gefundener Menge von				Daraus berechnet		100 T. H_2O enthalten	
	SO_3	Al_2O_3	$BaSO_4$	Al_2O_3	$Al_2(SO_4)_3$	$Al(OH)_3$	Al_2SO_4	$Al(OH)_3$
1	6·7635	7·8545	0·3205	0·0620	0·1564	0·0101	2·37	0·15
2	2·8825	5·0970	0·2296	0·0640	0·1120	0·0042	4·06	0·15
3	6·1500	4·8830	0·8440	0·1165	0·4120	0·0361	7·23	0·63
4	10·4565	4·7640	1·6585	0·1420	0·8096	0·1802	8·49	1·04
5	1·3535	2·7350	0·2970	0·1045	0·1452	0·0128	12·15	1·07
6	3·7805	4·3415	0·9235	0·1775	0·4514	0·0303	13·69	0·92
7	3·2735	4·0010	0·8460	0·1740	0·4184	0·0292	14·60	1·03
8	0·9035	0·7905	0·2780	0·0410	0·1359	0·0098	17·93	1·29
9	3·0830	4·1320	1·2235	0·2875	0·5980	0·0552	20·65	1·49
10	4·0920	4·3840	1·4645	0·2680	0·7149	0·0559	21·53	1·68
11	3·8340	4·0120	1·5220	0·2785	0·7436	0·0676	24·61	2·24
12	3·5155	3·7845	1·5280	0·2985	0·7469	0·0832	27·81	3·09
13	1·9725	1·9430	0·8875	0·1600	0·4338	0·0503	29·15	3·38
14	2·0320	7·7350	1·0530	0·6325	0·5147	0·0193	34·36	1·29
15	2·4925	4·5205	1·3055	0·3645	0·6381	0·0168	34·73	0·92

Tabelle II (40°).

Nr.	Gramme Lösung zur Bestimmung von gefundener Menge von				Daraus berechnet		100 T. H_2O enthalten	
	SO_3	Al_2O_3	$BaSO_4$	Al_2O_3	$Al_2(SO_4)_3$	$Al(OH)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	$Al(OH)_3$
1	5·3995	7·9770	0·5415	0·1820	0·2643	0·0676	5·22	1·33
2	6·0780	6·6100	0·6495	0·1565	0·3171	0·0751	5·58	1·32
3	2·6955	2·9190	0·4410	0·1010	0·2156	0·0443	8·85	1·82
4	5·3005	7·7585	1·1225	0·3170	0·5480	0·0807	11·77	1·73
5	5·0950	5·1845	1·3375	0·2435	0·6529	0·0674	14·93	1·54
6	3·5845	4·4720	1·5285	0·3120	0·7470	0·0416	17·48	1·49
7	3·5490	4·0310	1·2140	0·2460	0·5932	0·0628	20·50	2·17
8	5·6950	6·1990	2·0170	0·4060	0·9860	0·1204	21·50	2·62
9	8·5020	10·2545	3·3365	0·7905	1·6532	0·2466	25·04	3·74
10	5·3380	7·0125	2·5995	0·5320	1·2706	0·1070	32·08	2·70
11	2·4545	3·3270	1·2380	0·2760	0·6050	0·0352	33·36	1·94
12	4·8225	6·1770	2·6695	0·5365	1·3030	0·0450	37·50	1·12
13	5·4125	6·2440	2·9990	0·5325	1·4655	0·0367	37·50	0·94
14	8·3800	5·7255	4·9170	0·4150	2·4035	0·0286	40·40	0·48

Tabelle III (60°).

Nr.	Gramme Lösung zur Bestimmung von gefundener Menge von				Daraus berechnet		100 T. H_2O enthalten	
	SO_3	Al_2O_3	$BaSO_4$	Al_2O_3	$Al_2(SO_4)_3$	$Al(OH)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	$Al(OH)_3$
1	2.0780	1.8880	0.1325	0.0265	0.0647	0.0151	3.24	0.75
2	2.7915	2.6065	0.4635	0.1005	0.2214	0.0633	8.83	2.53
3	4.7320	4.5585	1.6405	0.2755	0.8017	0.0714	12.67	1.85
4	5.9255	5.4365	2.2935	0.3950	1.1210	0.1463	24.07	3.14
5	6.2160	7.2080	2.9445	0.6670	1.4374	0.2226	31.55	4.89
6	6.7870	7.1000	3.9705	0.7945	1.9410	0.2576	42.38	6.02
7	3.3635	3.8235	2.2730	0.4005	1.1060	0.0317	49.85	1.42

Die erste Spalte der Tabellen trägt fortlaufend die Versuchsnummer. Die zweite und dritte Spalte gibt die Gramme Lösung an, wie sie zur Bestimmung der Schwefelsäure, bezw. des Gesamtaluminiums verwendet wurden. Die vierte und fünfte Spalte gibt die gefundenen Mengen $BaSO_4$ und Al_2O_3 wieder, die sechste und siebente Spalte die daraus berechnete Menge $Al_2(SO_4)_3$ und $Al(OH)_3$, bezogen auf das angegebene jeweilige Gewicht der Lösung. Die achte und neunte Spalte endlich geben die Löslichkeit beider Stoffe, bezogen auf 100 Teile Wasser wieder.

Tragen wir die Löslichkeit von $Al(OH)_3$ als Ordinaten-, die entsprechende Konzentration der Lösung von Aluminiumsulfat als Abscissenachse in einem Koordinatensystem ein, so erhalten wir bei allen drei Temperaturen Löslichkeitskurven, die scharf drei Teile erkennen lassen. (Siehe Figur 2.)

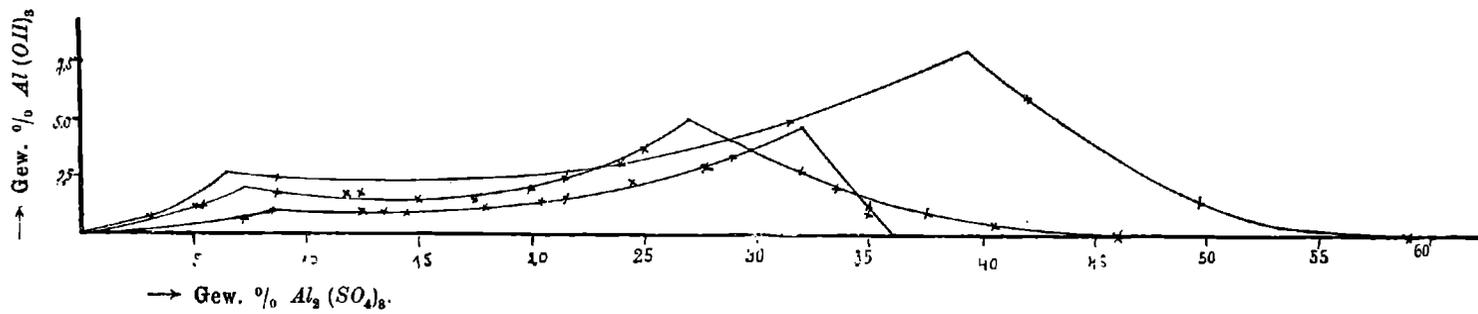
Wir können also auf die Existenz dreier verschiedener Bodenkörper schließen. Um die Zusammensetzung derselben zu erfahren, haben wir die aus Lösungen, die verschiedenen Stücken der Löslichkeitskurven entsprechen, ausscheidenden Kristalle analysiert.

Nachstehende Tabelle IV gibt die diesbezüglichen Versuchsergebnisse wieder:

Tabelle IV.
Kristallanalysen und Formeln.

Tab.	Nummer	Analyse der Lösung		Analyse der Kristalle		Mutmaßliche Formel	Theoretische Werte für die Formel	
		$Al_2(SO_4)_3$	$Al(OH)_3$	SO_3	Al_2O_3		SO_3	Al_2O_3
1	20° 7	13.69	0.92	33.54	21.33	$Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 12H_2O$	33.47	21.34
2	40° 10	32.08	2.70	38.44	16.68	$Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 16H_2O$	38.10	16.21
3	40° 13	37.50	0.94	38.70	16.40	"	38.10	16.21
4	60° 3	12.67	1.85	33.48	21.29	$Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 12H_2O$	33.47	21.34
5	60° 5	31.55	4.89	33.50	21.37	"	33.47	21.34
6	100° —	18.02	1.75	34.70	20.93	"	33.47	21.34
7	100° —	26.24	3.42	34.64	20.50	"	33.47	21.34

Fig. 2.



Die zur Gewinnung der Kristalle verwendeten, an $Al(OH)_3$ gesättigten Aluminiumsulfatlösungen verschiedener Konzentration Nr. 1—5 waren Lösungen, die auch zu Löslichkeitsbestimmungen verwendet wurden, deren Resultate in den Tabellen 1—3 niedergelegt sind. Die zweite Spalte der Tabelle 4 gibt den diesbezüglichen Hinweis, mit welcher Lösung der Tabellen 1—3 die zur Gewinnung der Kristalle verwendete Lösung identisch war. Die beiden folgenden Spalten geben die Konzentration der Lösung an $Al(OH)_3$ und $Al_2(SO_4)_3$ in 100 Teile Wasser wieder, wie sich selbe aus den in den Tabellen 1—3 ausgeführten Analysen ergibt.

Für die beiden Versuche 8 und 7, die mit eigens hergestellten Lösungen gemacht wurden, ist die Konzentration der beiden Stoffe durch eigene Analysen festgestellt worden und das Endresultat in der dritten und vierten Spalte der Tabelle eingetragen.

Die durch isotherme Einengung erhaltenen Kristalle wurden lufttrocken gemacht und in zwei Partien nach früher beschriebener Methode der Gehalt an SO_3 und Al_2O_3 bestimmt. Die Differenz auf die Gesamtmenge ergab den Wassergehalt der Kristalle. Die folgende Spalte gibt die aus den Analysen berechnete Formel, während die nun folgenden zwei Spalten der Tabelle die für diese Formeln berechneten theoretischen Werte an SO_3 und Al_2O_3 wiedergeben. Die Kristalle, die aus den Versuchen 2 und 3 entsprechenden Lösungen erhalten wurden, also dem ersten Teil der Löslichkeitskurve $c d$ entsprechen, stellen reines Aluminiumsulfat mit 16 Mol. Wasser dar.

Alle übrigen Kristallisationsversuche wurden mit Lösungen angestellt, die dem zweiten Teil der Löslichkeitskurve $c b$ Fig. 1 entspricht. Bei den verschiedensten Konzentrationen des Aluminiumsulfats wurde stets nur eine Kristallart erhalten und zwar die Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 12H_2O$, entsprechend dem natürlich vorkommenden Alumian.

Was den dritten Teil der Löslichkeitskurve anlangt, der sehr verdünnten Aluminiumsulfatlösungen entspricht, so war zu erwarten, daß hier ein höher basisches, also aluminiumreicherer Sulfat als Bodenkörper vorläge, vielleicht der natürlich vorkommende Aluminit der Formel $Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$. Diese Vermutung konnten wir jedoch nicht direkt nachweisen, da es nicht gelang durch isotherme Einengung eine zur Analyse genügende Menge von Kristallen zu erhalten. Als wir die Einengung weiter trieben, erhielten wir eine etwas größere Menge rhomboedischer Kristalle, die sich jedoch als reines Aluminiumsulfat erwiesen.

Theoretisch ist natürlich ausgeschlossen, daß reines Aluminiumsulfat als Bodenkörper bei diesen verdünntesten Aluminiumsulfatlösungen vorliegt.

Wir kommen also zum folgenden Schlusse:

1. Die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumsulfatlösungen nimmt, wenn wir von einer konzentrierten Aluminiumsulfatlösung ausgehen, mit sinkender Konzentration und zwar bis zu einer solchen von 38% $Al_2(SO_4)_3$ bei 60°, 32% bei 20° und 28% bei 40° zu und erreicht in diesen Konzentrationspunkten ein Maximum. In diesem Konzentrationsintervall liegt reines Aluminiumsulfat mit 16 Mol. Wasser als Bodenkörper vor.

2. Mit weiterem Sinken der Aluminiumsulfatkonzentration von erwähnten Maximumpunkten an, sinkt auch die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd anfangs rascher, später langsamer, bis zu einer Konzentration von 7.5% $Al_2(SO_4)_3$ bei 60° und 40° , bis zu einer solchen von 8.5% Al_2SO_4 bei 20° .

In diesem Konzentrationsintervall liegt Alumian der Zusammensetzung



als Bodenkörper vor.

3. Bei weiterem Sinken der Konzentration des Aluminiumsulfats von einem Gehalt von 7.5% Al_2SO_4 bei 60 und 40° , einem solchen von 8.5 bei 20° an nimmt die Löslichkeit von $Al(OH)_3$ wieder rascher ab. Die Ausbildung eines Knickes in der Löslichkeitskurve bei besagten $Al_2(SO_4)_3$ -Konzentrationen läßt uns auf den Wechsel des Bodenkörpers schließen. Wir vermuten, daß hier ein $Al(OH)_3$ reicheres Sulfat als Bodenkörper vorliegt, was durch Analyse zu erhärten uns jedoch nicht gelang.

Über die verschiedenen Hydrate des Aluminiumsulfats und des Alumians.

Die Löslichkeit von Aluminiumsulfat wurde von Poggiale¹⁾ bei Temperaturen von 0° bis 100° untersucht. Die Löslichkeitskurve verläuft, wie nachstehende Fig. 3 zeigt, stetig, es liegt also nur ein Bodenkörper in besagtem Temperaturintervall vor, und zwar Aluminiumsulfat mit 18 Mol. Wasser. Bei tieferen Temperaturen sollen Hydrate mit 27 und 10 Mol. Wasser existieren²⁾. Wir haben zur Aufklärung dieser Vermutungen die gegenseitige Löslichkeit von Aluminiumsulfat und Wasser unterhalb 0° nach der thermischen Methode untersucht.

Zu einer bestimmten Menge Wasser wurden steigende Mengen Aluminiumsulfat zugegeben und die Temperatur der Ausscheidung der ersten Anteile fester Phase unter stetem Rühren ermittelt.

Die auf pag. 648 befindliche Tabelle V gibt die Versuchsdaten wieder. Die Temperaturablesung erfolgte mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement und Spiegelgalvanometer, dessen Skala mittels erstarrendem Quecksilber als Fixpunkt geeicht wurde³⁾.

Tragen wir in Fig. 3 unsere Versuchsdaten als Vervollständigung der Poggialeschen Werte ein, so sehen wir, daß sich aus Lösungen bis zu einem Gehalt von 30.5% Aluminiumsulfat zunächst reines Eis ausscheidet. Diese Konzentration und Temperatur entspricht dem eutektischen Punkt. Bei weiterer Steigerung der Aluminiumsulfatkonzentration scheidet sich nun Aluminiumsulfat, und zwar mit 18 Mol. Wasser ab, wie durch Analyse von Kristallen, die sich aus einer bei 0° gesättigten Lösung ausschieden, ergab. Die entsprechenden Kon-

¹⁾ A. [3], 8, 462, 1843.

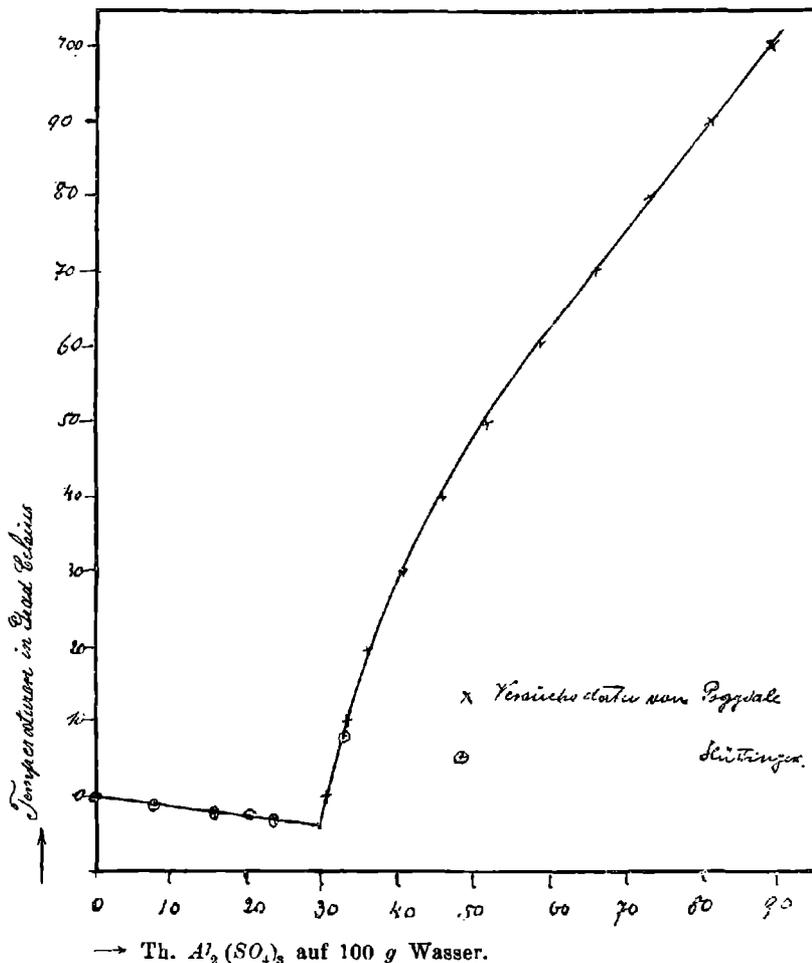
²⁾ Gmelin-Kraut, II 1, 639.

³⁾ Dem Erstarrungspunkt von $Hg-39.5^\circ$ entsprach ein Ausschlag von 9.7 Teilstrichen. Daher entspricht 1 Teilstrich 4.07° .

zentrationen- und Temperaturwerte schließen sich ganz der Poggiale-
schen Kurve an.

Wir sehen also, daß beim Gleichgewicht fest-flüssig nur Alu-
miniumsulfat mit 18 Wasser vorliegt. Das wasserreichere Hydrat mit
27 Mol. Wasser muß also zweifelsohne ein instabiles sein. Da aber

Fig. 3.



aus unseren Löslichkeitsversuchen hervorgeht, daß an Aluminiumhydroxyd
gesättigte konzentriertere Aluminiumsulfatlösungen ein Sulfat mit
16 Mol. Wasser ausscheiden, lag es nahe, daß auch andere niedrige
Hydrate vorliegen. Daß sich in diesem Falle ein Salz mit 16 Mol.
Wasser ausscheidet, während wässrige Lösungen von $Al_2(SO_4)_3$ nur
ein Salz mit 18 Mol. ausscheiden, erklärt sich eben dadurch, daß der
osmotische Druck in solchen auch an Hydroxyd gesättigten Lösungen

Tabelle V.
Menge Wasser: 9·9600 H_2O .

Zusatz von Aluminiumsulfat als anhydriertes Salz	Gesamtmenge $Al_2(CO_3)_3$	Gesamtmenge von Wasser	Löslichkeit: 100 Teile H_2O enthalten n Teile anhydriertes Salz "	Galvanometer-einschlag	Gleichgewichtstemperatur, Festschluß
0·9565	0·9565	10·866	8·803	50·25	— 1·02
0·896	1·353	11·241	12·04	50·35	— 1·43
0·645	1·998	11·853	16·86	50·5	— 2·04
0·674	2·672	12·592	21·22	50·65	— 2·65
0·418	3·090	12·988	23·78	50·70	— 2·85
Menge Wasser: 9·9075					
4·942	4·942	14·989	32·92	18·1	+ 7·73

größer ist, was, wie in vielen ähnlichen Fällen, die Ausscheidung eines wasserärmeren Hydrates verursacht.

Die bequemste Methode zur Aufsuchung der verschiedenen Hydrate eines Salzes ist die von Müller-Erzbach¹⁾ angegebene.

Wenn wir ein kristallwasserhaltiges Salz, von dem wir zunächst annehmen wollen, daß es nur ein Hydrat liefere, systematisch unter fortwährender Bestimmung der Maximaltension entwässern, so zeigt die Maximaltension solange Konstanz, bis eben noch genügend Kristallwasser vorhanden ist, um die betreffende Tension zu liefern, wozu nur sehr wenig Wassergehalt des Salzes immer unter 1 Mol. nötig ist. Anders ist es bei Salzen, die nicht unter Wasserabgabe in das wasserfreie Salz und Wasser, sondern in wasserärmere Hydrate zerfallen, wie dies zum Beispiel bei Kupfersulfat der Fall ist, das außer dem Salz mit 5 Wasser noch wasserärmere Hydrate mit 3 und 1 Wasser liefern. Hier bleibt die dem Salz mit 5 Mol. Wasser entsprechende Maximaltension nur solange konstant, als noch ein geringer Überschuß über die dem nächst niedrigeren Hydrat mit 3 Wasser entsprechende Wassermenge vorhanden ist. Sobald aber nur die 3 Mol. Wasser entsprechende Menge Wasser vorhanden ist, sinkt die Maximaltension sprunghaft auf den diesem Hydrat entsprechenden Wert. Dieser bleibt bei weiterem Entwässern wieder konstant, bis die Wasserkonzentration des nächst niedrigeren Hydrates erreicht ist. Man kann also leicht aus der Zahl und Lage der Sprünge der Maximaltension auf die Zahl und Zusammensetzung wasserärmerer Hydrate schließen.

Die Bestimmung der Maximaltension von Aluminiumsulfat verschiedenen Wassergehaltes erfolgte nach folgender Methode:

1—2 g des zu untersuchenden Salzes von bestimmtem Wassergehalt wurden in Proberöhrchen von 7 cm Länge und 2·5 cm Weite eingefüllt. Diese Proberöhrchen befanden sich in großen Wägeflaschen, welche 7 cm weit und 10 cm hoch sind und durch eingeschlifene und ein-

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chemie, 19, pag. 185.

gefettete Glasstöpsel verschlossen werden. An dem Boden derselben sind 7 *cm* hohe und $3\frac{1}{2}$ *cm* weite, oben offene Glaszylinder durch Anschmelzen befestigt. Sie dienen zur Aufnahme der oben erwähnten mit Substanz beschickten Proberöhrchen und sind außen bis zur Höhe von ca. 4·5 *cm* mit Schwefelsäure verschiedenen spezifischen Gewichtes umgeben.

Der relative Dampfdruck der Schwefelsäure verschiedener Konzentration ist aus deren spezifischem Gewicht nach den Angaben von Regnault ohne weiteres zu entnehmen.

Tabelle VI.

Relativer Dampfdruck nach Regnault.

Relativer Druck	Spez. Gewicht des H_2SO_4
0·01	1·779
0·03	1·710
0·05	1·651
0·07	1·620
0·09	1·592
0·11	1·572
0·13	1·548
0·15	1·529
0·17	1·512
0·19	1·494
0·21	1·476
0·23	1·467
0·25	1·458
0·27	1·449
0·29	1·438
0·31	1·429
0·33	1·419
0·35	1·408
0·37	1·399
0·39	1·390
0·41	1·380
0·43	1·369
0·45	1·358
0·47	1·345
0·49	1·334
0·51	1·328
0·53	1·322
0·55	1·314
0·57	1·306
0·59	1·299
0·61	1·291
0·63	1·284
0·65	1·276
0·67	1·268
0·69	1·258
0·71	1·249
0·73	1·238
0·79	1·207

Die mit Substanz und Schwefelsäure beschickten Fläschchen wurden nun je 24 Stunden im Thermostaten gehalten, nachdem vorher das Gewicht des Proberöhrchens mit Substanz, als auch des mit

Schwefelsäure beschickten Gefäßes ermittelt wurde. Nach 24 stündigem Stehen im Thermostaten bei 20° wurde die Wägung wiederholt.

Ist der Dampfdruck der zu untersuchenden Substanz größer als der der Schwefelsäure, wird das Gewicht des Proberöhrchens mit Substanz abgenommen, das des Gefäßes mit Schwefelsäure zugenommen haben.

Ist der Dampfdruck der zu untersuchenden Substanz jedoch kleiner als der der umgebenden Schwefelsäure, wird das Gewicht des Proberöhrchens mit Substanz zugenommen, das des Gefäßes mit Schwefelsäure jedoch abgenommen haben.

Sind jedoch Dampfdruck der Substanz und Schwefelsäure einander gleich, wird keine Gewichtsabnahme oder Zunahme zu konstatieren sein, oder nur eine so kleine, daß selbe innerhalb der Fehlergrenze der Wägung fällt.

Man bringt deshalb die zu untersuchende Substanz, in unserem Falle Aluminiumsulfat von bestimmtem Wassergehalt, in Fläschchen mit verschieden konzentrierter Schwefelsäure. Durch geeignetes Probieren kann man dann leicht eine Schwefelsäure solchen spezifischen Gewichtes finden, daß die Ab- oder Zunahme des Gewichtes des Proberöhrchens nahe Null wird. Der der Tabelle VI entnommene relative Druck der Schwefelsäure dieses spezifischen Gewichtes ist dann identisch der Maximaltension des Aluminiumsulfats bestimmten Wassergehaltes.

Die für Aluminiumsulfat verschiedenen Wassergehaltes gewonnenen Versuchsergebnisse gibt nachstehende Tabelle VII wieder:

Tabelle VII.

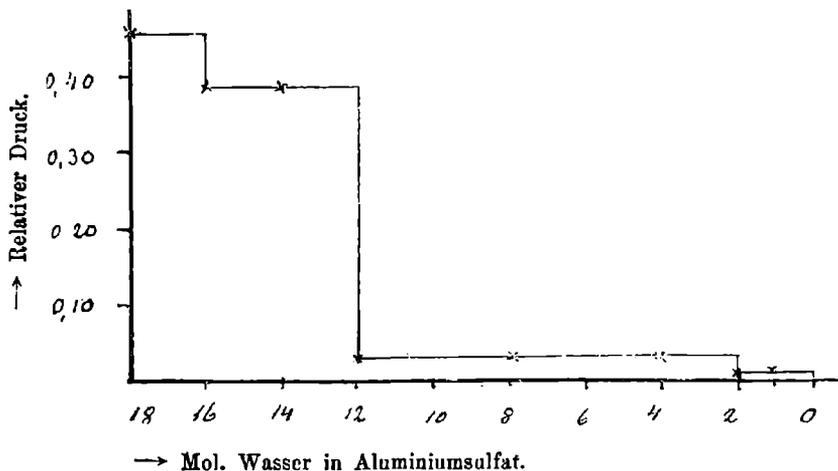
Zusammensetzung der Kristalle	Gewicht der Kristalle	Spezifisches Gewicht der Schwefel- säure	Zunahme	Abnahme	Relativer Druck der Kristalle
			der Kristalle im Proberöhr		
$Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$	1·8430	1·165	0·0450	—	} 0·46
	2·1730	1·191	0·0270	—	
	1·0960	1·283	0·0075	—	
	1·7000	1·369	—	0·0015	
	1·3925	1·351	—	0·0005	
$Al_2(SO_4)_3 + 16 H_2O$	3·2390	1·718	—	0·0245	} 0·39
	3·2390	1·389	—	0·0005	
	3·2390	1·363	0·0120	—	
$Al_2(SO_4)_3 + 14 H_2O$	2·293	1·389	—	—	} 0·39
	1·1370	1·464	0·0090	—	
$Al_2(SO_4)_3 + 12 H_2O$	1·1370	1·798	—	0·0060	} 0·03
	—	1·772	—	0·0035	
	—	1·715	—	—	
$Al_2(SO_4)_3 + 8 H_2O$	1·0800	1·715	—	0·0005	0·03
$Al_2(SO_4)_3 + 4 H_2O$	1·100	1·715	0·0005	—	0·03
$Al_2(SO_4)_3 + 2 H_2O$	1·3200	1·715	0·0030	—	} 0·01
	—	1·772	—	—	
$Al_2(SO_4)_3 + 1 H_2O$	1·4150	1·772	0·0005	—	0·01

Die erste Spalte der Tabelle gibt den Wassergehalt des Aluminiumsulfats an. Bemerkt sei, daß bei wasserarmen Salzen, von ca. 2 Mol. Wasser an, die Entwässerung bei Anwesenheit von Bleioxyd geschah, um durch Anwendung von höherer Temperatur das Entweichen von SO_3 zu verhindern.

Die zweite Spalte der Tabelle enthält die Menge der zu den betreffenden Versuchen verwendeten Kristalle, die dritte das spezifische Gewicht der angewandten Schwefelsäure. Die beiden folgenden Spalten geben die Gewichtszunahme oder -abnahme des Proberöhrchens mit Substanz an.

Die korrespondierenden Ab- und Zunahmen des Gewichtes des Gesamtgefäßes mit Schwefelsäure sind nicht besonders eingetragen,

Fig. 4.



sondern dienten nur zur Kontrolle der Richtigkeit der Versuche. Bei allen in den Tabellen aufgenommenen Versuchsdaten war dies der Fall.

Die letzte Spalte schließlich gibt den aus dem spezifischen Gewicht der Schwefelsäure ermittelten relativen Druck der Kristalle bei den Versuchen, in denen keine oder nur minimale Gewichtsänderungen zu beachten waren. Tragen wir nun die relativen Drucke in einem Diagramm als Ordinaten, den zugehörigen Wassergehalt in Mol. H_2O als Abszissen auf, erhalten wir obiges Bild. (Fig. 4.)

Wir sehen, daß die Maximaltension des Salzes mit 18 Wasser konstant bleibt, bis die Zusammensetzung auf 16 Mol. Wasser gesunken ist.

Nun bleibt die Maximaltension wieder konstant, bis die Zusammensetzung des Salzes einem solchen mit 12 Mol. Wasser entspricht. Die diesem Salz entsprechende Tension bleibt nun konstant, bis das Salz nur 2 Mol. Wasser enthält. Die diesem Salz entsprechende Tension bleibt nun konstant bis zur vollständigen Entwässerung. Wir

kennen also außer dem Aluminiumsulfat mit 18 Wasser noch Hydrate mit 16, 12 und 2. Mol Wasser.

Die ganz analogen Versuche stellten wir nun auch mit dem von uns aus Lösungen von Aluminiumsulfat und Aluminiumhydroxyd erhaltenen Alumian der Formel



an. Wir können uns damit begnügen, die Versuchsergebnisse in nachstehender Tabelle VIII zusammengestellt mitzuteilen.

Tabelle VIII.
Dampfdruck von Alumian.

Zusammensetzung der Kristalle	Gewicht der Kristalle	Spezifisches Gewicht der Schwefel- säure	Zunahme	Abnahme	Relativer Druck der Kristalle
			der Kristalle im Proberohr		
$Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3 + 12 H_2 O$	1·0365	1·191	0·0955	—	} 0·43
	0·6510	1·283	0·0380	—	
	1·1280	1·369	—	—	
	1·4630	1·389	—	0·0140	
	1·8410	1·472	—	0·0455	
$Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3 + 11 H_2 O$	2·0340	1·718	—	0·0150	} 0·11
	2·0340	1·365	0·0110	—	
	2·0340	1·472	0·0070	—	
	2·0340	1·572	—	0·0005	
$Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3 + 10 H_2 O$	1·9650	1·464	0·0120	—	} 0·01
	1·9650	1·798	—	0·0020	
	—	1·772	—	0·0005	
$Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3 + 8 H_2 O$	1·7900	1·772	—	0·0005	0·1
$Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3 + 6 H_2 O$	1·6450	1·772	—	—	0·1
$Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3 + 4 H_2 O$	1·4800	1·772	—	—	0·1
$Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3 + 2 H_2 O$	1·4600	1·772	—	0·0010	0·1
$Al_2 O_3 \cdot 2 SO_3 + 1 H_2 O$	1·4550	1·772	—	0·0010	0·1

Die graphische Darstellung der Änderung der Maximaltension mit der Zusammensetzung (in Fig. 5) des Salzes zeigt uns, daß außer dem Salz mit 12 Mol. Wasser, ein solches mit 11 Mol. und 10 Mol. Wasser existiert, da wir eine sprungweise Änderung der Maximaltension nur bei diesen Konzentrationen beobachten. Das Salz mit 10 Mol Wasser zerfällt zweifelsohne direkt in anhydriertes Salz und Wasser, da die dem Salz mit 10 Mol Wasser entsprechende Maximaltension bis zur vollständigen Entwässerung anhält. Es dürfte also das von Maus beschriebene Salz mit einem Wasser keine einheitliche Verbindung darstellen.

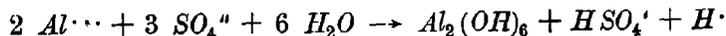
Über den basischen Charakter des Aluminiumhydroxyds im Aluminiumsulfat und Alumian.

Daß die Bildung von Alumian als ein basisches Aluminiumsulfat, ihre Ursache in der Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumsulfatlösungen hat, stellen wir uns, wie eingangs erwähnt, dergestalt vor,

daß die Hydroxylgruppen des Aluminiumhydroxyds durch den zwei-basischen Säurerest SO_4 ersetzt werden. Im besonderen Falle leitet sich vom teilweise entwässerten Hydroxyd $Al_2O(OH)_4$ Alumian $Al_2O(SO_4) = Al_2O_3 \cdot 2SO_3$ ab.

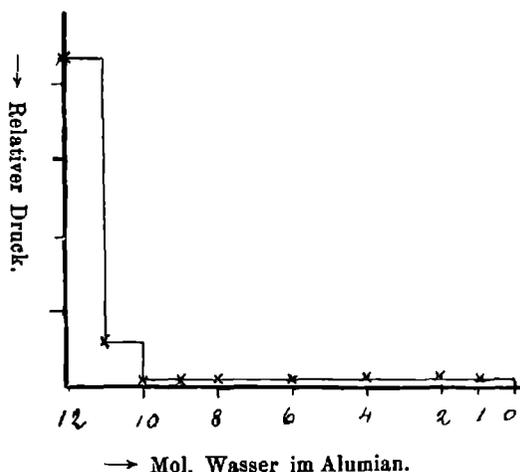
Ist diese Anschauungsweise richtig, können wir folgendes schließen:

Aluminiumsulfat ist bekanntlich ziemlich stark hydrolytisch gespalten, da es sich von einer schwachen Base, dem Aluminiumhydroxyd, ableitet. Die Lösungen des Salzes reagieren daher sauer, indem sich Wasserstoffionen in gewisser Konzentration abscheiden etwa nach:



wenn wir für die hier in Frage kommenden mittleren Konzentrationen Schwefelsäure nur einbasisch dissoziiert annehmen.

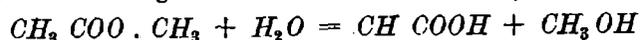
Fig. 5.



Tritt nun in die schwach elektropositive Verbindung $Al_2(OH)_6$, beziehungsweise $Al_2O(OH)_4$ der elektronegative Rest SO_4 ein, wird der Charakter dieser Verbindung weniger elektropositiv, deren Basizität schwächer. Bildet diese Base dann mit einem weiteren Rest SO_4 ein Salz, wie wir dies bei Bildung von Alumian annehmen wollen, so muß die Lösung dieses Salzes, als von einer schwächeren Base abstammend, stärker hydrolytisch gespalten sein, als ceteris paribus eine Lösung von reinem Aluminiumsulfat, also eine größere Wasserstoffionenkonzentration aufweisen.

Um die Konzentration der Wasserstoffionen in einer Lösung und damit den Grad der hydrolytischen Dissoziation eines Salzes in wässriger Lösung zu ermitteln, bedienen wir uns der Katalyse des Methylazetats.

Die Geschwindigkeit des Zerfalles von Methylazetat nach



ist in erster Annäherung bekanntlich proportional der Konzentration der Wasserstoffionen, die Säuren in Lösung senden, deren Anwesenheit erst den Vorgang mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen machen.

Wenn wir nun als Katalysator für den Zerfall von Methylazetat einmal reine Aluminiumsulfatlösung, das anderemal eine mit $Al(OH)_3$ gesättigte Aluminiumsulfatlösung gleicher Konzentration verwenden, wird die Geschwindigkeit des Zerfalles von Methylazetat in dem Falle größer sein, in welchem die Konzentration der Wasserstoffionen, das heißt die hydrolytische Spaltung eine größere ist.

Zwecks Untersuchung dieser Frage wurden das einmal je 5 cm einer 26·15% Aluminiumsulfatlösung, das anderemal je 5 cm einer gleichkonzentrierten, mit $Al(OH)_3$ gesättigten Aluminiumsulfatlösung in gut verschließbaren Glasgefäßen im Thermostaten bei 40° vorgewärmt und je 0·5 cm³ reinsten Methylazetats aus einer in $\frac{1}{100}$ cm³ geteiltem Pipette, die noch Schätzung $\frac{1}{1000}$ cm³ gestattete, zuffießen gelassen. Der Zeitpunkt der Mischung wurde in jedem Falle notiert. In verschiedenen Zeitintervallen wurden die einzelnen Fläschchen mit $\frac{1}{10}$ n Ba(OH)₂-Lösung titriert.

Durch die Titration wurde zunächst einmal das gesamte Aluminiumsulfat bestimmt und dann die durch den Zerfall des Esters gebildete Menge Essigsäure. Dieser mit steigender Reaktionsdauer steigende Überschuß verbrauchter $\frac{1}{10}$ n-Barytlösung über die in allen Fällen gleich vorhandene Menge Aluminiumsulfat, ist proportional zu setzen der zum Zeitpunkte der Unterbrechung der Reaktion umgesetzten Menge Ester.

Diese Überschüsse sind in cm³ $\frac{1}{10}$ n-Lösung als x in der zweiten Spalte der nun folgenden beiden Tabellen IX und X, in denen die erste Spalte die Reaktionszeiten t enthält, eingetragen.

Tabelle IX.

Verseifungsversuche von 0·5 cm³ Methylazetat mit einer an $Al_2(OH)_3$ gesättigten Aluminiumsulfatlösung vom Prozentgehalt 26·15 bei 40°.

Je 5 cm³ Reaktionsfluß.

Zeit t	Umgesetzte Menge Ester x	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$\frac{k}{x} - \frac{1}{t} \lg^{10} \frac{a}{(a-x)}$
0	0·0	56·6	—
52 h	15·1	41·5	0·0026
75 h	21·0	35·6	0·0027
123 h	28·3	28·3	0·0025
165 h	33·9	22·7	0·0025
∞	56·6	0·0	—
			i. M. 0·0026

Tabelle X.

Verseifungsversuche von 0.5 cm³ Methylazetat mit einer reinen Aluminiumsulfatlösung obiger Konzentration (= 26.15%, SO) bei 40°.

Je 5 cm² Reaktionsfluß.

Zeit <i>t</i>	Umgesetzte Menge Ester <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a-x</i>	$\frac{k}{x} = \frac{1}{t} \lg^{10} \frac{a}{(a-x)}$
0	0.0	56.6	—
16 h	4.3	52.3	0.0021
41 h	10.3	46.3	0.0021
50 h	13.1	43.5	0.0023
137 h	29.4	27.4	0.0023
∞	56.6	0.0	—
			i. M. 0.0022

Die überhaupt vorhandene Menge Ester *a* wurde durch einen besonderen Versuch ermittelt und entsprach 56.6 cm³ 1/10 *n*-Lösung. Die zur Zeit *t* nicht umgesetzte Menge Esters ist in der dritten Spalte der Tabellen als die Differenz *a-x* eingetragen.

Die Katalyse von Methylazetat gehorcht den Gesetzen der monomolekularen Reaktion, da infolge des Wasserüberschusses die Konzentration des Wassers während des ganzen Reaktionsverlaufes konstant bleibt. Die während der Zeit *dt* umgesetzte Estermenge *dx* ist also außer der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit *k* nur proportional der zur Zeit *dt* vorhandenen Estermenge *a-x*. Es gilt also:

$$dx = k (a-x) dt \text{ oder } \frac{dx}{dt} = k (a-x)$$

woraus durch Integration folgt:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}$$

oder, da wir nur relativ vergleichbare Zahlen wünschen, auch

$$k = \frac{1}{t} \log^{10} \frac{a}{a-x}$$

Diese Werte der Reaktionsgeschwindigkeit sind in der letzten Spalte eingetragen und ist die Konstanz eine recht gute.

Man sieht aber auch, daß die Geschwindigkeit des Esterzerfalles (*k*), wie nach unseren theoretischen Überlegungen zu erwarten war, bei an Al(OH)₃ gesättigter Lösung 0.0026 *i M* größer ist als bei reiner Aluminiumsulfatlösung 0.0022, da eben in ersterem Fall die hydrolytische Spaltung und die Konzentration der Ionen größer ist.

Mit Hilfe der Werte von k_x können wir direkt die Konzentration der Ionen in den beiden verwandten Lösungen berechnen. Wir brauchen zu diesem Zwecke nur die Geschwindigkeit des Esterzerfalles k_a bei Anwendung einer Lösung bekannter Ionenkonzentration C_a zu messen, um die Konzentration der Ionen in der zu untersuchenden Lösung C_x zu erfahren nach der Proportion:

$$C_a \quad C_x = k_a \quad k_x.$$

Wir wählten hierzu eine $1/32$ normale Lösung von Chlorwasserstoffsäure.

Je 10 cm derselben wurden mit je 1 cm Methylacetat bei 40° vermischt und in verschiedenen Zeitintervallen titriert. Die Anzahl zu verschiedenen Zeiten verbrauchter cm $1/10$ n $Ba(OH)_2$ -Lösung nach Abzug von 3.2 cm³, die ursprünglich vorhandener HCl entsprachen, und die umgesetzten Mengen Ester proportional sind in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle XI verzeichnet.

Tabelle XI.

Verseifung von 1 cm³ Methylacetat durch 0.32 n HCl bei 40°.

Je 10 cm² Reaktionsfluß.

Zeit t	Umgesetzte Menge Ester x	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$\frac{k}{a} = \frac{1}{t} \lg^{10} \frac{a}{(a-x)}$
0	0.0	111.3	—
7 h	31.5	79.8	0.0206
23 h	73.2	38.1	0.0203
30 h	84.3	27.0	0.0202
∞	111.3	0.0	—
			i. M. 0.0204

Die Bedeutung der Zahlenwerte der übrigen Spalten ist ohne weiteres klar aus den Überschriften und decken sich vollkommen mit dem für Tabelle IX und X und gesagtem. Die Reaktionsgeschwindigkeit k_a beträgt hier 0.0204.

Die Konzentration der Wasserstoffionen der $1/32$ n HCl bei 40° läßt sich aus dem Dissoziationsgrad α der Säure bei dieser Konzentration und Temperatur ermitteln.

α , der Dissoziationsgrad, ergibt sich aus dem Quotienten des molekularen Leitvermögens bei der Konzentration 0.0313 (= $1/32$ n-Lösung) oder rund 0.03 und dem molekularen Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung

$$\alpha = \frac{\mu_{32}}{\mu_{\infty}}$$

Die Daten μ_{32} und μ_{∞} für 40° haben wir aus den Daten von Kohlrausch für 18° und den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens für Salzsäure von Deguisne berechnet.

Die molekulare Leitfähigkeit $\mu = \frac{\kappa}{\eta}$ beträgt bei Salzsäure bei 18° für 1000 $\eta = 0.03$ $\mu = 364$, woraus sich κ_{18° zu 0.01092 berechnet.

Die molekulare Leitfähigkeit $\mu = \frac{\kappa}{\eta}$ beträgt bei 18° für 1000 $\eta = 0.001$ $\mu = 377$, woraus κ_{18° sich zu 0.000377 berechnet.

Um nun die Werte von κ für eine zweite Temperatur zu berechnen, in unserem Falle für 40°, bedienen wir uns folgender Formel:

$$\kappa_{40^\circ} = \kappa_{18^\circ} [1 + c(t-18) + c'(t-18)^2].$$

Für Salzsäure gibt Deguisne für verschiedene Verdünnungen folgende Werte für die beiden Konstanten:

1000 n	c	c'
0.001	0.01642	— 0.0000155
0.01	0.01641	— 0.0000173
0.03 ¹⁾	0.01640	— 0.000018

κ_{40° für die Konzentration 1000 $\eta = 0.03$ ergibt sich dann zu $\kappa_{40^\circ} = 0.01092 [1 + 0.0164 \times 22 - 0.000018 \times 22^2] = 0.01477$,

woraus $\mu_{40^\circ} = 492.2$ folgt, durch Division durch 0.00003, da $\mu = \frac{\kappa}{\eta}$

κ_{40° für die konzentrierte 1000 $\eta = 0.001$ ergibt sich dann zu $\kappa_{40^\circ} = 0.000377 [1 + 0.0164 \times 22 - 0.0000155 \times 22^2] = 0.0005103$,

woraus $\mu_{40^\circ} = 510.3$ folgt, durch Division durch 0.000001, da $\mu = \frac{\kappa}{\eta}$.

Der Wert 1000 $\eta = 0.001$ ist der unendlichen Verdünnung sehr nahe. Um μ_∞ zu erfahren, braucht man nach Bredig nur den Wert 3 zu addieren und erhält demgemäß bei 40° für μ_∞ 513.3.

Aus diesen beiden Werten ergibt sich nun der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\mu_{32}}{\mu_\infty}$ zu $\alpha = \frac{492.2}{513.3} = 0.959$.

Da in einer $\frac{1}{32}$ normaler Lösung 1 Mol. in 32 l gelöst ist, ist die Konzentration der Salzsäure in 1 l $\frac{1}{32} = 0.03$ (genauer 0.0313). Durch Multiplikation mit dem Dissoziationsgrad $\alpha = 0.456$ erfahren wir die Konzentration der H-Ionen in dieser Lösung, selbe beträgt 0.0288.

Wir kennen nun die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse von Methylacetat bei 40° durch eine Lösung der Wasserstoffionkonzentration 0.0288. Sie beträgt nach Tabelle XI: 0.0204. Ferner kennen wir die Reaktionsgeschwindigkeiten der Katalyse durch eine 26.15%ige Aluminiumsulfatlösung 0.0022, sowie für eine an $Al(OH)_3$ gesättigte Aluminiumsulfatlösung gleicher Konzentration 0.0026, deren beider H-Ionenkonzentration ermittelt werden soll. Wir erfahren letztere einfach nach der Proportion der Seite 656:

¹⁾ Dieser Wert ist von uns aus den beiden Werten extrapoliert.

a) für die reine Aluminiumsulfatlösung:

$$0.0288 : Cx = 0.0204 : 0.0022$$

$$Cx = 0.0031$$

b) für die an $Al(OH)_3$ gesättigte Aluminiumsulfatlösung:

$$0.0288 : Cx = 0.0204 : 0.0026$$

$$Cx = 0.0037.$$

Wir sehen also, wie schon früher erwähnt, daß die Konzentration der Wasserstoffionen und damit die Hydrolyse bei Aluminatlösungen, das ist an $Al(OH)_3$ gesättigten Aluminiumsulfatlösungen mittlerer Konzentration größer ist als ceteris paribus bei reinen Aluminiumsulfatlösungen.
