

Die Reinigung geschieht durch Fällen des Oxalats aus ätherischer Lösung und anschließendes Auskochen mit Aceton; das erhaltene Produkt ist dann fast farblos. Zur Abscheidung der freien Base wird in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat versetzt und das freie Dipropylamid mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. erhält man es als klares, hellbraunes Öl, das sich im Hochvak. destillieren läßt. Sdp._{0.4-0.5} 180—190°.

Das Destillat bildet ein gelbliches, sehr dickes Öl, das nach einigen Stdn. zu krystallisieren beginnt. Durch Verreiben wird die Krystallisation vervollständigt und das Imidazol-carbonsäure-(4bzw.5)-dipropylamid nach dem Verreiben als ganz schwach gelbliches Pulver vom Schmp. 69—70° erhalten.

4.751 mg Sbst.: 10.705 mg CO₂, 3.720 mg H₂O. -- 2.628 mg Sbst.: 0.489 ccm N (20.5°, 747 mm).

C₁₀H₁₇ON₃ (195.16). Ber. C 61.49, H 8.78, N 21.53.
Gef. „ 61.45, „ 8.76, „ 21.27.

Oxalat in Äther gefällt²²⁾, aus Methanol-Äther umgefällt: Ganz feine Krystalldrusen vom Schmp. 160—161°.

4.730 mg Sbst.: 9.465 mg CO₂, 3.280 mg H₂O. -- 2.485 mg Sbst.: 0.381 ccm N (19.5°, 747 mm).

C₁₁H₁₈O₃N₃ (240.16). Ber. C 54.96, H 7.55, N 17.50.
Gef. „ 54.57, „ 7.76, „ 17.59.

Pikrat in Äther gefällt, aus Wasser umkrystallisiert: Feine, unregelmäßige Prismen, die 1 Mol. Wasser enthalten. Schmp. der wasserfreien Verbindung 147—148°.

0.1126 g Sbst. bei 80° getr.: 0.0047 g Abnahme.

C₁₆H₂₀O₈N₆ + 1 H₂O (442.22). Ber. für 1 H₂O 4.074. Gef. 4.174.

2.811 mg Sbst.: 0.493 ccm N (25°, 758 mm).

C₁₆H₂₀O₈N₆ (424.20). Ber. N 19.82. Gef. N 20.04.

392. Robert Fricke, Fritz Niermann und Charlotte Feichtner: Über die Primärteilchengröße und Sekundärstruktur sowie den Wärmeinhalt verschieden aktiver γ -Aluminiumoxyde (XXII. Mitteil. über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe von R. Fricke und Mitarbeitern¹⁾).

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1937.)

Das kubisch im Spinelltyp krystallisierende γ -Al₂O₃²⁾ ist der Körper, welcher normalerweise im Laboratorium beim Glühen von gefällttem Aluminium-

²²⁾ das Oxalat ist in Äther schon merklich löslich.

¹⁾ XXI. Mitteil. (über die Darstellung von α -FeOOH) von O. Glemser, B. **70**, 2117 [1937].

²⁾ R. Brill, Ztschr. Kristallogr. (A) **83**, 323 [1932]; G. Hägg u. G. Söderholm, Ztschr. physik. Chem. (B) **29**, 88 [1935]; E. J. W. Verwey, Ztschr. Kristallogr. (A) **91**, 65 [1935]; E. Kordes, Ztschr. Kristallogr. (A) **91**, 193 [1935]; O. Zedlitz, Ztschr. Kristallogr. (A) **93**, 316 [1936].

hydroxyd erhalten wird. Es bildet sich weiterhin bei der Entwässerung aller kristallinen γ -Hydroxyde des Aluminiums³⁾. γ - Al_2O_3 ist stets etwas hygroskopisch und von gutem Adsorptionsvermögen, also von großer Oberfläche. Infolgedessen wird es sowohl als Katalysator, wie auch als Träger oder Verstärker für andere Katalysatoren sehr viel verwendet⁴⁾. Seine Umwandlung in das stabilere⁵⁾, nicht mehr hygroskopische α - Al_2O_3 (Korund) geht erst oberhalb 1100° vor sich. Wegen aller weiteren Einzelheiten betr. γ - Al_2O_3 verweisen wir hier auf die Besprechung und die Literaturangaben in Band IX des Handbuches für allgemeine Chemie³⁾.

Trotz der hervorragenden Eigenschaften des γ - Al_2O_3 für katalytische Zwecke fehlten bisher systematische Untersuchungen dieses Körpers auf Teilchengröße, Ordnungszustand des Gitters, Sekundärstruktur und Wärmeinhalt in Abhängigkeit von der Darstellungsart, insbesondere von der Erhitzung. Über einige derartige Untersuchungen soll in folgendem berichtet werden.

I) Präparatives.

a) Darstellung des Ausgangshydroxydes: Eine siedende Lösung von 100 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurde unter Umrühren tropfenweise mit einem Überschuß von konz. NH_3 -Lösung versetzt. Die Fällung wurde 8—10-mal mit Wasser dekantiert und anschließend 5—6-mal auf einer Glassinternutsche (Jena G 4) kalt gewaschen. Eine Prüfung des Niederschlags auf NO_3^- erfolgte danach nicht mehr, weil etwa in Spuren darin noch vorhandenes NH_4NO_3 sich später bei den für die Herstellung der Oxyde aus dem Hydroxyd verwandten hohen Temperaturen doch zersetzen mußte. Es wurden nur Glasgefäße aus Jenaer Geräteglas verwandt.

Das Hydroxyd wurde 2 Tage im elektrischen Ofen bei 50° getrocknet und anschließend in der Achatreischale fein zerrieben. Das Präparat zeigte das Röntgendiagramm des Böhmit mit verbreiterten Interferenzen (vergl. unten). Der Wassergehalt des Präparates betrug 25.1%.

b) Die Herstellung der Oxyde: Aus dem Hydroxyd wurden durch Entwässern im Platintiegel im elektrischen Ofen bei verschiedenen Temperaturen zunächst vier Sorten γ - Al_2O_3 dargestellt, und zwar:

Oxyd I bei 800° in 6 Stdn.

Oxyd III bei 600° in 2 Stdn.

Oxyd II bei 600° in 6 Stdn.

Oxyd IV bei 500° in 6 Stdn.

Die hygroskopischen Oxyde wurden gleich nach der Herstellung noch heiß in Portionen von je 0.5—0.6 g in bei 100° im elektrischen Trockenofen gut vorgetrocknete, ebenfalls noch heiße Wäggläschen abgefüllt. Diese wurden sofort nach der Beschickung verschlossen und in einen mit P_2O_5 beschickten Exsiccator gestellt. Alle Wäggläschen waren in leerem Zustand tariert.

³⁾ Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, Akad. Verl.-Ges., Leipzig, 1937, S. 57 ff.

⁴⁾ W. N. Ipatiew, Aluminiumoxyd als Katalysator, Akad. Verl.-Ges., Leipzig, 1929; A. Mittasch u. E. Keunecke, Ztschr. Elektrochem. **38**, 666 [1932].

⁵⁾ W. A. Roth u. H. Troitzsch, Angew. Chem. **49**, 198 [1936].

Die Wassergehalte (Glühverluste bei 1000°)⁶⁾ in % betragen zur Zeit der Calorimetrierung (vergl. unten) für

Oxyd I	1.58 ₆	Oxyd III	1.91 ₃
Oxyd II	1.69 ₂	Oxyd IV	2.21 ₄

Der hohe Wassergehalt der Oxyde, insbesondere des Oxydes I, ist auffällig^{6a)}. Wie wir feststellten, war der größte Teil dieses Wassers trotz aller Vorsichtsmaßregeln nach dem Tempern (aus der Glaswand?) hineingekommen. Wie wir weiter unten sehen werden, entspricht diese ja auch analytisch bekannte hohe Hygroskopizität der Präparate einer sehr geringen Teilchengröße, die bei Oxyd I in Anbetracht der hohen Entwässerungstemperatur von 800° erstaunlich erscheint.

II) Die calorimetrischen Messungen.

Von Oxyd I bis IV wurden die Lösungswärmen in einem Gemenge von nahezu gleichen Gewichtsteilen (vergl. unten) 20-proz. Salzsäure und 40.5-proz. Flußsäure bestimmt⁷⁾. In diesem Säuregemisch lösten sich die Oxyde bei 44—45° genügend schnell vollständig auf, während das Ausgangshydroxyd (Böhmit) in dem gleichen Säuregemisch nur langsam und unvollständig in Lösung ging.

Bezüglich der calorimetrischen Apparatur und Methodik können wir hier ganz auf frühere Arbeiten verweisen, bei denen wir Lösungswärmen in Flußsäure bestimmten⁸⁾. Nur folgendes braucht hier besonders mitgeteilt zu werden:

Die verwandte Flußsäure und Salzsäure befanden sich je in einem großen Vorratsgefäß aus Blei bzw. Jenaer Gerätéglass, so daß bei der ganzen Arbeit jeweils genau die gleichen Säuren verwendet wurden. Dies war besonders wichtig wegen der je nach Lieferung etwas wechselnden Verunreinigungen der verwandten „Flußsäure arsenfrei Merck“.

Um Komplikationen von Seiten der Verdünnungswärme auszuschließen, wurde erstens für jede Bestimmung eine frische Beschickung des Calorimeters verwandt. Diese Beschickung bestand stets aus 460 g Flußsäure und 440 g Salzsäure, beides ± 0.1 g. Zweitens wurden alle für die Lösungsversuche verwandten Substanzmengen zwischen 500 und 600 mg gehalten (vergl. oben)⁹⁾.

Der Widerstandsdraht des Heizers bestand diesmal aus Platin. Er war auf eine dünne Ebonitscheibe gewickelt und zur Isolierung gegen das Säuregemisch mit einer dünnen Schicht eines Gemenges von 4 Tln. Ceresin und 1 Tl. Carnaubawachs überzogen. Die Calorimetrierungstemperatur lag stets zwischen 43.5 und 44.5°. Der Widerstand des Heizers bei 44° betrug 13.408 ± 0.01 Ω . Die zu untersuchenden Oxydproben wurden vor dem Einwerfen

⁶⁾ Bzgl. der Bestimmung der Glühverluste von γ -Al-Hydroxyden vergl. R. Fricke u. K. Meyring, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **188**, 128 [1930]; R. Fricke u. P. Jucaitis, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **191**, 132 [1930]; dort auch weitere Literatur.

^{6a)} ersichtlich aus einem Vergleich mit Tab. 4.

⁷⁾ Dieses Lösungsmittel wurde für den vorgesehenen Zweck von cand. chem. Bruno Maurer ausprobiert, der auch die ersten Bestimmungen damit ausführte. Ein tragischer früher Tod entriß uns diesen zu den schönsten Hoffnungen berechtigenden jungen Chemiker.

⁸⁾ R. Fricke u. W. Zerrweck, Ztschr. Elektrochem. **43**, 52 [1937].

⁹⁾ Allerdings erwiesen besondere Versuche, daß zwei mit je 0.5 g derselben Substanz nacheinander in der gleichen Säurebeschickung bestimmten Lösungswärmen nur innerhalb der Fehlergrenze unserer Versuche (vergl. Tab. 1) auseinanderfielen.

in das Calorimeter auf die Calorimetertemperatur vorgewärmt. Die Temperaturanstiege (Δt -Werte) lagen bei den Reaktionen zwischen 0.7 und 0.8°, bei den Wasserwert-Bestimmungen nahe bei 0.6°. Die Reaktionsperioden entsprachen Zeiten zwischen 5 und 7 Min. (mit der Erhitzungstemperatur des Oxydes steigend). Der Wasserwert des Calorimeters betrug 818 cal \pm 0.2%.

Wegen des verschiedenen Wassergehaltes der Oxyde mußte für den Vergleich der Lösungswärmen der verschiedenen Präparate die durch dieses Wasser verursachte Verdünnungswärme berücksichtigt werden. Es wurde deshalb die durch Zugabe kleiner Wassermengen zur Calorimeterbeschickung verursachte Verdünnungswärme besonders bestimmt. Zu diesem Zweck wurden auf die Calorimetertemperatur vorgewärmte Proben von je 2 ccm Wasser in je eine frische Säurebeschickung des Calorimeters gegeben. Aus den Δt -Werten ergab sich eine „differentiale“ Verdünnungswärme pro Mol H₂O von +377.9 \pm 0.25 cal bei 44°. Die danach durch das in unseren Oxyd-Präparaten noch vorhandene Wasser verursachten Verdünnungswärmen lagen unter der Fehlergrenze der Lösungswärmen.

Die pro Al₂O₃ gefundenen molekularen Lösungswärmen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Nr. des Oxydes (vergl. oben)	Herstellungs- temperatur und -zeit	Gefundene molekulare Lösungs- wärmen in kcal	Mittel
I	800°, 6 Stdn.	107.10 106.81	106.9 ₆
II	600°, 6 Stdn.	108.24 108.44	108.3 ₄
III	600°, 2 Stdn.	109.98 109.87 110.20	110.0 ₂
IV	500°, 6 Stdn.	110.93 110.69	110.8 ₁

Man erkennt aus der Tabelle ein Zunehmen des Wärmeinhaltes der Oxyde mit fallender Darstellungstemperatur und abnehmender Erhitzungszeit. Der maximal gefundene Unterschied im Wärmeinhalt beträgt 3.85 kcal pro Mol Al₂O₃.

III) Die röntgenographische Untersuchung der Ursachen der gefundenen Unterschiede im Wärmeinhalt.

Von den Präparaten wurden wieder, wie in früheren Arbeiten¹⁰⁾, bzgl. Linienbreiten und Intensitäten vergleichbare Debye-Scherrer-Aufnahmen hergestellt, und zwar mit Ni-gefilterter CuK-Strahlung. Die Präparate wurden dazu in Acetylcellulose-Röhrchen mit genau definiertem Durchmesser gefüllt, deren Herstellung wir kürzlich beschrieben haben¹¹⁾. Der Innendurchmesser der Röhrchen betrug 0.8 mm.

¹⁰⁾ z. B. R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, Ztschr. Elektrochem. **42**, 881 [1936].

¹¹⁾ R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 67 [1937].

Es wurden zunächst für Oxyd II an Hand von Aufnahmen mit verschiedener Belichtungszeit usw. Belichtungsbedingungen ausgesucht, für welche die in Frage kommenden Interferenzschwärzungen im linearen Gebiet des Glockerschen Schwärzungsgesetzes und damit erst recht im linearen Gebiet unseres Zeiss-Photometers lagen. Diese Bedingungen wurden nebst den anderen für Intensitätsvergleiche erforderlichen Maßnahmen¹⁰⁾¹²⁾ bei allen Aufnahmen eingehalten.

In allen Fällen waren auf den Filmen nur verbreiterte Interferenzen des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu sehen, und zwar bei Oxyd II—IV nur solche bei relativ niedrigen Ablenkungswinkeln: 111, 222, 400, 440 und 444, bei Oxyd I schwach auch noch einige weitere bei höheren Ablenkungswinkeln.

Für eine Gitterdehnung der energiereichen gegenüber den energiearmen Oxyden ergaben die Aufnahmen keine Anhaltspunkte.

Die Aufnahmen wurden mit dem großen selbstregistrierenden Zeiss-Photometer im Übersetzungsverhältnis 1:2 photometriert. Für die Messungen der Linienbreiten waren von den genügend kräftigen Interferenzen nur 400 und 440 verwendbar, da 222 nach den kleineren Ablenkungswinkeln hin keinen normalen Intensitätsabfall hatte¹³⁾.

Die Auswertung der Linienbreiten geschah nach M. v. Laue¹⁴⁾ und R. Brill¹⁵⁾ unter der Annahme sehr geringer Absorption im Stäbchen. Daß diese Annahme berechtigt war, folgte weniger aus dem nur sehr geringen Stäbchenschatten, als vor allem daraus, daß bei Variation der Stäbchendicke unterhalb 1 mm obige Berechnungsart praktisch die gleichen Ergebnisse lieferte. (Besonders scharf reproduzierbare Resultate erhielten wir mit Stäbchen von 0.5 mm Durchmesser und weniger.)

Die Auswertung der Halbwertsbreiten auf die mittleren Teilchendicken ist in dem hier vorliegenden kubischen System besonders einfach. Wir können diesbezüglich auf eine frühere Arbeit verweisen¹⁶⁾.

Tabelle 2.

Nr. des Oxydes	Indices	b mm	m	ma Å	Mittel von ma Å	Molekul. Oberfläche in μm^2
I	400	1.75	5.5	43.4	40.6	4.05×10^4
	440	1.85	4.8	37.9		
II	400	2.0	4.0	31.6	30.8	5.17×10^4
	440	2.1	3.8	30.0		
III	400	2.2	3.4	26.8	26.4	6.23×10^4
	440	2.3	3.3	26.0		
IV	400	2.35	3.0	23.7	23.7	6.94×10^4
	440	2.42	3.0	23.7		

¹²⁾ vergl. auch R. Fricke, B. **70**, 129 [1937], Anm. 9, u. unsere anderen früheren Veröffentlichungen.

¹³⁾ betr. die Messung der Halbwertsbreiten stark verbreiteter Interferenzen auf ansteigender Untergrundschwärzung vergl. U. Hofmann u. D. Wilm, Ztschr. physik. Chem. (B) **18**, 401 [1932]. ¹⁴⁾ Ztschr. Kristallogr. **64**, 115 [1926].

¹⁵⁾ Kolloid-Ztschr. **69**, 304 [1934].

¹⁶⁾ R. Fricke u. J. Lüke, Ztschr. Elektrochem. **41**, 174 [1935].

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben. In dieser bedeutet b die Halbwertsbreite der betr. Interferenz in mm, m die Anzahl der Identitätsperioden pro Kantenlänge eines kubisch angenommenen mittelgroßen Teilchens und ma die Kantenlänge des gleichen Teilchens in Å (a , die Elementarkörper-Kantenlänge des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, beträgt 7.895 Å).

Die Berechnung ergibt in Analogie zu dem früher untersuchten Fall des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁷⁾ sehr kleine mittlere Primärteilchengrößen¹⁸⁾, die aber nach den bekannten hohen Linienbreiten der Debyeogramme der meisten laboratoriumsmäßig gewonnenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sorten zu erwarten sind. Auffallend ist ferner, daß auch das 6 Stdn. auf 800° erhitzte Oxyd I noch eine so geringe Teilchengröße hat. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der Tatsache, daß auch relativ hoch (bis zu etwa 1000°) erhitzte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sorten katalytisch noch sehr aktiv und auch noch stark hygroskopisch sind¹⁹⁾.

Die Teilchengrößen waren bei allen Präparaten so klein, daß Intensitätsbeeinflussungen durch Primär- und Sekundärextinktion nicht in Frage kamen²⁰⁾.

Tabelle 3.

Nr. des Oxydes	J_{400}/J_{440}
I	0.43
II	0.46
III	0.49
IV	0.47

In Tab. 3 ist der Quotient der durch Planimetrieren der Photometerkurven erhaltenen integralen Intensitäten von 400 und 440 für jedes Präparat wiedergegeben. Dieser Quotient zeigt keine charakteristischen Änderungen mit der Erhitzungstemperatur und -dauer. Insbesondere ergibt sich keine außerhalb der Fehlergrenze unserer Intensitätsmessungen liegende Zunahme des Quotienten mit steigendem Wärmeinhalt des Präparates, wie sie sonst von uns bei Präparaten mit unregelmäßigen Störungen des Gitterbaues („Aufrauungen“ der Netzebenen) zum Teil in sehr starkem Maße gefunden wurde²¹⁾.

Eine Beimengung von größeren Mengen amorphen Materiales ließ sich ebenfalls ausschließen, weil die integralen Intensitäten selbst auch für die verschieden hoch erhitzten Präparate praktisch gleich waren (gefunden z. B. für 440 bei Oxyd IV: 19, Oxyd III: 20, Oxyd II: 17, Oxyd I: 18), während bei Gegenwart von amorphem Material neben dem kristallinen mit

¹⁷⁾ R. Fricke u. W. Zerrweck (l. c.).

¹⁸⁾ bzgl. der kleinsten für die Berechnung nach v. Laue noch zulässigen Krystallgrößen vergl. E. Schiebold, *Glastechnische Berichte* **15**, 231 [1937].

¹⁹⁾ W. Biltz, A. Lemke u. K. Meisel, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **186**, 373 [1930]; W. Miehr, P. Koch u. J. Kratzert, *Ztschr. angew. Chem.* **43**, 250 [1930]; R. Fricke u. K. Meyring, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **188**, 127 [1930].

²⁰⁾ P. P. Ewald u. M. Renninger, *Papers and Discussions of the international Conference on Physics, London, 1934, Bd. II, 57*; M. Renninger, *Ztschr. Kristallogr.* (A) **89**, 344 [1934].

²¹⁾ vergl. z. B. R. Fricke u. P. Ackermann, *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 630 [1934].

steigender Erhitzung der krystalline Anteil und damit auch die Intensitäten der Krystallinterferenzen zunehmen müssen^{21a)}.

Wir können deshalb annehmen, daß die gefundenen Unterschiede im Wärmeinhalt bei unseren γ - Al_2O_3 -Präparaten, ebenso wie bei den früher untersuchten Präparaten des vollkommen analog strukturierten γ - Fe_2O_3 ⁸⁾, im wesentlichen auf Oberflächenunterschiede zurückzuführen sind.

IV) Primärteilchengröße und Wärmeinhalt.

Das soeben Gesagte wird weiterhin durch folgendes bestätigt: Aus den gefundenen mittleren Teilchendimensionen wurden unter der Voraussetzung, daß jeweils alle Teilchen diese Dimensionen hatten und würfelförmig waren, die molekularen Oberflächen der Präparate berechnet. Diese ergeben sich nach $O = 6 \cdot M \cdot 10^4 / d \cdot a_m$. Hierin bedeutet O die molekulare Oberfläche in qm , M das Molekulargewicht und d die Dichte des γ - Al_2O_3 ²²⁾, a_m die mittlere Kantenlänge der Primärteilchen in Å . Die so berechneten Werte sind in Tab. 2 ganz rechts wiedergegeben. Trägt man diese Oberflächen in Abhängigkeit von den gefundenen Lösungswärmen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man, wie aus Fig. 1 ersichtlich, eine gerade Linie.

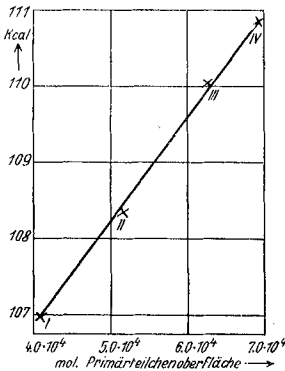


Fig. 1.

Dadurch wird nicht allein bestätigt, daß die gefundenen Erhöhungen des Wärmeinhaltes tatsächlich durch die großen Oberflächen bedingt sind, sondern auch, daß die in obiger Weise berechneten Oberflächen wirklich einen physikalischen Sinn besitzen²³⁾.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß wir diese lineare Abhängigkeit des Wärmeinhaltes von der aus der mittleren Primärteilchengröße berechneten molekularen Oberfläche (und damit bei würfelförmigen Primärteilchen auch in allen anderen Fällen feststellten, in denen wir größere Gitterstörungen und Gitterdehnungen, Beimengungen von amorphem Material und selbstverständlich auch Strukturverschiedenheiten ausschließen konnten. Außer bei dem bereits oben erwähnten Fall des γ - Fe_2O_3 fanden wir diese lineare Abhängigkeit des Wärmeinhaltes von der Primärteilchengröße z. B. auch beim kolloiden Gold, worüber binnen kurzem in einer Arbeit zusammen mit F. R. Meyer berichtet wird.

Die aus den röntgenographisch bestimmten Primärteilchengrößen unter vereinfachenden Voraussetzungen berechnete Oberfläche ist danach eine Größe, welche dem durch die Oberflächenenergie bedingten Wärmeinhalt des betreffenden Präparates proportional ist.

^{21a)} vergl. R. Fricke u. L. Klenk, Ztschr. Elektrochem. **41**, 617 [1935].

²²⁾ Die Dichte so kleiner Primärteilchen wird allerdings ein wenig höher sein als die Dichte großer Teilchen; vergl. P. A. Thiessen u. Th. Schoon, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 195, 216 [1937].

²³⁾ vergl. hierzu das bei R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, Ztschr. Elektrochem. **42**, 881 [1936], über in entsprechender Weise berechnete Oberflächen Gesagte, sowie R. Fricke, B. **70**, 138 [1937].

Aus den Oberflächen und den zugehörigen Erhöhungen des Wärmeinhaltes berechnet sich für unser $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine Gesamtoberflächenenergie von 560 erg/qcm²⁴). Es ist anzunehmen, daß diese Zahl noch mit einem Faktor >1 zu multiplizieren ist, und zwar wegen der Benetzungswärme durch das wenige noch in den Präparaten vorhandene Wasser, und vor allem, weil auch die Kohäsionskräfte zwischen den Primärteilchen verringert auf die Lösungswärme einwirken müssen. Die genauere Größe dieses Faktors läßt sich vorderhand schlecht abschätzen. Vergl. hierzu aber auch unter V.

Zudem gelten für die so bestimmte Gesamt-Oberflächenenergie noch die Einschränkungen, welche bzgl. der Zuverlässigkeit der Berechnung der Primärteilchenoberfläche nach Röntgendaten überhaupt zu beachten sind²⁵).

Trotz alledem erweist sich diese so einfach berechnete molekulare Primärteilchen-Oberfläche nach obigem als eine physikalisch bedeutungsvolle Maßzahl (Fig. 1).

Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß man aus Fig. 1 durch Extrapolation entnehmen kann, daß das 6 Stdn. auf 800⁰ erhitzte Oxyd I noch rund 5.5 kcal pro Mol mehr Wärmeinhalt hatte als ein großteiliges $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit zu vernachlässigender Oberfläche.

V) Zur katalytisch wirksamen Oberfläche.

Oberflächenbestimmung mit der Emaniermethode Otto Hahns.

Natürlich würde es sicher falsch sein, die röntgenographisch bestimmte molekulare Primärteilchen-Oberfläche mit der katalytisch wirksamen zu identifizieren. Katalytisch wirksam kann nur der Teil einer Oberfläche sein, der für die reagierenden Moleküle genügend schnell zugänglich ist und von dem die Reaktionsprodukte genügend schnell wieder hinweg können. Meist werden für bestimmte Anteile der Primärteilchen-Oberfläche diese Voraussetzungen nicht erfüllt sein, nämlich immer dann, wenn die Primärteilchen mehr oder weniger dicht zu Sekundäraggregaten zusammengepackt sind.

Auch bei gegebener Sekundärstruktur wird die Zugänglichkeit der „inneren“ Oberfläche weiter noch von der Größe und anderen Eigenschaften der reagierenden Moleküle bzw. der Reaktionsprodukte abhängen.

Besonders schön geht das z. B. aus einer kürzlich erschienenen, im Laboratorium von Otto Hahn ausgeführten Arbeit von K. Starke²⁶) hervor, der an aktiven Oxyden für Blei-Ionen ganz andere und viel aufschlußreichere Adsorptionsbilder fand als andere Forscher bei der Adsorption von Farbstoffen an entsprechenden Präparaten. Für die Blei-Ionen waren eben die „inneren“ Oberflächen viel zugänglicher als für die großen Farbstoffmoleküle.

Die Emaniermethode Otto Hahns²⁷) ist nun bei Indizierung mit Radiothor bzw. Thoriumemanation (Thoron) wegen der Kurzlebigkeit dieses Edelgases (Hwz 54.5 Sek.) ein gutes Mittel, um pauschal denjenigen Teil einer Oberfläche zu erkennen, der für Gasmoleküle von der rel. geringen Beweglichkeit

²⁴) Früher schon in gleicher Weise geschätzte Oberflächenenergien: Für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei R. Fricke u. W. Zerrweck, l. c., für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, l. c. ²⁵) R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, l. c., S. 888.

²⁶) Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 81 [1937].

²⁷) vergl. z. B. O. Hahn u. V. Senftner, Ztschr. physik. Chem. (A) **170**, 191 [1934] oder O. Hahn, Applied Radiochemistry, London, 1936.

und der ungefähren Größe des Thoronatoms verhältnismäßig schnell zugänglich ist²⁸⁾.

Es wurden deshalb von uns die Präparatenreihe Oxyd I—IV (vergl. oben) und das zugehörige Ausgangsmaterial auf ihre Emanierfähigkeit untersucht²⁹⁾.

Zu diesem Zweck wurden 18 g des Ausgangshydroxydes in der oben beschriebenen Weise hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß der Aluminiumnitratlösung vor der Fällung 0.15 mg Radiothornitrat zugegeben wurden. Das Radiothor ging praktisch vollkommen in den Niederschlag über.

Aus dem, genau wie oben beschrieben, gereinigten und getrockneten Hydroxyd wurden ganz analog wie oben Oxyde I—IV hergestellt, außerdem noch ein Oxyd V in 2 Stdn. bei 800° und ein Oxyd VI in 2 Stdn. bei 400°.

Nach der Bestimmung des relativen Emaniervermögens (EmV) der verschiedenen Präparate nach der Strömungsmethode mit dem α -Elektroskop³⁰⁾ wurde das absolute EmV des Ausgangshydroxydes nach der Kapselmethode³¹⁾ gemessen, und zwar unter Verwendung der $\beta + \gamma$ -Strahlung (β -Elektroskop). Aus dem absoluten EmV des Ausgangshydroxydes und den relativen EmV-Werten aller Präparate ließ sich dann unter Berücksichtigung der verschiedenen Wassergehalte³²⁾ das absolute EmV aller Oxyd-Präparate ableiten. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4 (Spalte 5).

Tabelle 4.

Nr.	Präparat	Erhitzungs- temp. u. -dauer	Wasser- gehalt %	absol. EmV %	Rückstoß- weglänge des Thorons im Präparat Å	„Kanten- länge eines mittelgr. Sekundär- teilchens“ Å	„Sekundär- teilchen- Oberfläche“ pro Mol Al ₂ O ₃ + zugeh. H ₂ O in qm
1)	Ausgangs- hydroxyd (Böhmit)	—	25.1	58.5	367	941	3.1 × 10 ³
2)	Oxyd VI	400°, 2 Stdn.	5.20	50.6	304	900	2.06 × 10 ³
3)	Oxyd IV	500°, 6 „	1.79	43.1	291	1013	1.7 × 10 ³
4)	Oxyd III	600°, 2 „	1.35	40.2	290	1082	1.57 × 10 ³
5)	Oxyd II	600°, 6 „	0.80	38.6	288	1119	1.5 × 10 ³
6)	Oxyd V	800°, 2 „	0.60	36.2	287.5	1191	1.4 × 10 ³
7)	Oxyd I	800°, 6 „	0.40	33.1	287	1300	1.28 × 10 ³

Man erkennt aus der Tabelle, wie das absol. EmV nach der Entwässerung des Hydroxydes kleiner geworden ist. Der Abfall des EmV ist um so größer, je höher und je länger erhitzt wurde.

²⁸⁾ vergl. hierzu R. Mumbrauer u. R. Fricke, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 1 [1937]; R. Mumbrauer, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 20 [1937]; R. Fricke u. O. Glemser, Ztschr. physik. Chem. **36**, 27 [1937]; R. Fricke u. R. Mumbrauer, Naturwiss. **25**, 89 [1937].

²⁹⁾ Dieser Teil der Untersuchung wurde von Frl. Dr. Ch. Feichtner ausgeführt.

³⁰⁾ O. Hahn u. V. Senftner, l. c., sowie R. Mumbrauer u. R. Fricke, l. c.

³¹⁾ O. Hahn, Applied Radiochemistry, London, 1936, S. 189 ff.

³²⁾ Diese wurden hier bestimmt durch Verglühen bei 1150° bis zur Bildung des nicht mehr hygroskopischen α -Al₂O₃.

Eine gewisse weitere Auswertung dieser Befunde ist möglich unter der bei unserem äußerst feinteiligen Material allerdings sehr großzügigen Annahme, daß die Emanation ausschließlich durch radioaktiven Rückstoß aus den Präparaten entweicht³³⁾.

Die Rückstoßweglänge in kompakten Teilchen unserer Präparate kann man nach M. Heckter³⁴⁾ und F. Strassmann³⁵⁾ abschätzen auf Grund der einfachen Gleichung: $r = A_m \cdot \text{konst.} / d$. Hierin bedeutet A_m das mittlere Atomgewicht der betr. Verbindung (Molekulargewicht, geteilt durch Anzahl der Atome im Molekül), d die Dichte und konst. eine Konstante, die für Thoron 52.1 ist, wenn die radioaktive Rückstoßweglänge r in Å angegeben wird.

Für die Berechnung der mittleren Atomgewichte unserer Präparate berücksichtigten wir den pro Mol. Al_2O_3 jeweils vorhandenen Mol.-Anteil Wasser so, daß wir H_2O als „Atom“ vom Gewicht 18.016 ansetzten, da wir es nicht für richtig halten, die Wasserstoffatome, deren Kerne sich innerhalb der Elektronenhüllen der Sauerstoffatome befinden, bei dieser Rechnung als „selbständige“ Atome zu betrachten^{35a)}.

Die d -Werte für die Oxyde interpolierten wir zwischen denen des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3.719) und des Böhmit (3.014), den d -Wert für unser Ausgangshydroxyd (25.1 % H_2O) zwischen denen des Böhmit und des Bayerit (2.529). Diese Interpolation kam für die vorliegenden Einzelfälle innerhalb der für die Abschätzung von r noch sinnvollen Genauigkeit auf dasselbe heraus wie eine Berechnung der mittleren Dichte unter der Voraussetzung, daß bei den Oxyden das ganze Wasser und bei dem Ausgangshydroxyd das über die Zusammensetzung des Böhmit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$) hinaus vorhandene Wasser als „capillares“ Wasser nahezu die gleiche Dichte habe wie reines Wasser, wobei für den Oxyd- bzw. Böhmitgehalt der Präparate die Dichte dieser beiden eingesetzt wurde.

Die so berechneten Rückstoßweglängen sind in Spalte 6 von Tab. 4 angegeben.

Aus diesen Rückstoßweglängen und den absoluten EmV-Werten kann man nun unter den vereinfachenden Voraussetzungen, daß die Thoriumemanation nur durch Rückstoß entweicht und daß die Sekundärteilchen alle gleich groß sind und Würfelform besitzen, die Kantenlänge dieser Würfel berechnen³⁶⁾. Die Ergebnisse dieser Berechnung finden sich in Spalte 7 von Tab. 4.

In Spalte 8 finden sich die aus der Größe der „Würfel“ berechneten molekularen „Sekundärteilchen-Oberflächen“ (vergl. unter IV). Für die Berechnung der Sekundärteilchen-Oberfläche der Oxyde sind im Gegensatz zur Berechnung der Primärteilchen-Oberfläche, bei der sinngemäß Dichte und Molekulargewicht des reinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt wurden, die Dichten und Molekulargewichte eingesetzt, die man unter Mitberücksichtigung des restlichen Wassergehaltes der Präparate erhält^{36a)}. Die Rechnung mit der Dichte und dem Mol.-Gew. des reinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liefert aber für die Sekundärteilchen-Oberfläche nahezu dieselben Ergebnisse.

³³⁾ vergl. hierzu die bereits zitierten Arbeiten von R. Fricke mit R. Mumbrauer u. O. Glemser.

³⁴⁾ *Glastechn. Ber.* **12**, 156 [1934].

³⁵⁾ *Ztschr. physik. Chem. (B)* **26**, 353 [1934].

^{35a)} Hydridverschiebungssatz von H. G. Grimm!

³⁶⁾ R. Mumbrauer u. R. Fricke, l. c.

^{36a)} also wie zur Berechnung der Rückstoßweglängen,

Die beiden letzten Spalten von Tab. 4 haben natürlich nur die Bedeutung relativer Maßzahlen und nicht die wirklicher Kantenlängen und Oberflächen.

Man erkennt aus Tab. 4, daß beim vorsichtigen Entwässern des Ausgangshydroxydes bei 400° zunächst eine Verringerung der „Sekundärteilchengröße“, also eine „Auflockerung“ des Präparates stattfindet³⁷⁾, und daß weiter bei den Oxyden ebenso wie die Primärteilchen (Tab. 2) auch die „Sekundärteilchen“ um so größer sind, je höher und je länger erhitzt wurde, so daß die molekulare „Sekundärteilchen-Oberfläche“ in der gleichen Richtung abnimmt.

Man ersieht weiter aus Tab. 4, daß das hohe Emaniervermögen des Ausgangshydroxydes nicht ausschließlich durch die hohe Rückstoßweglänge in diesem Präparat bedingt ist. Auch die „Kantenlänge der Sekundärteilchen“ ist in diesem Präparat besonders klein.

Dementsprechend waren auch die Linienbreiten des Ausgangshydroxydes recht groß, die Primärteilchen also sehr klein.

Doch haben die nach der Emaniermethode bestimmten „Teilchengrößen“ und „Oberflächen“ mit unseren sehr kleinen Primärteilchengrößen höchstens sehr bedingt etwas zu tun. Würde die Primärteilchengröße für das EmV maßgebend sein, so müßten unsere Präparate alle zu 100% emanieren, weil die mittleren Primärteilchengrößen (Tab. 2) alle wesentlich kleiner sind als die Rückstoßweglängen. Die erheblich unter 100% liegenden EmV-Werte führen aber auf „Sekundärteilchengrößen“, die mehr als eine Zehnerpotenz über den Primärteilchengrößen liegen, und dementsprechend sind auch die Unterschiede der molekularen Oberflächen (Tab. 2 und 4). Auch der Gang dieser Größen mit zunehmendem Wärmeinhalt der Präparate ist bei den mit der Röntgenmethode erhaltenen Werten ein ganz anderer als bei den nach der Emaniermethode gewonnenen.

Hierdurch werden bereits früher von uns an α -EisenIII-oxyden erhobene Befunde³⁸⁾ bestätigt, aus denen weiterhin eindeutig hervorging, daß das EmV sehr stark durch die Art der Zusammenlagerung der Primärteilchen, also die Packungsdichte, Packungsart usw., beeinflußt wird³⁹⁾.

Diese Ergebnisse werden außerdem noch erhärtet durch folgendes: Wir sahen oben, daß die röntgenographisch ermittelte Primärteilchengröße bzw. eine ihr umgekehrt proportionale molekulare Primärteilchen-Oberfläche in Abhängigkeit vom Wärmeinhalt der Präparate eine gerade Linie ergibt (Fig. 1) und schlossen daraus, daß die Primärteilchen-Oberfläche hier der maßgebende Faktor für die beobachteten Erhöhungen des Wärmeinhaltes sei. Wenn die nach der Emaniermethode ermittelte molekulare „Sekundärteilchen-Oberfläche“ durch die Art der Zusammenpackung der Primärteilchen im weitesten Sinne bedingt ist, so kann man hier einen solchen einfachen Zusammenhang nicht erwarten, da dann auf das EmV sich sehr stark auswirkende Verschiedenheiten der Sekundärstruktur den Wärmeinhalt u. U. nur

³⁷⁾ R. Mumbrauer u. R. Fricke, l. c.; s. auch R. Fricke u. W. Zerrweck, l. c.

³⁸⁾ R. Mumbrauer u. R. Fricke, l. c.

³⁹⁾ R. Mumbrauer, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 20 [1937]; R. Fricke u. O. Glemser, Ztschr. physik. Chem. **36**, 27 [1937].

sehr wenig beeinflussen werden. In Fig. 2 ist die „molekulare Sekundärteilchen-Oberfläche“ in Abhängigkeit von der Lösungswärme der Präparate dargestellt.

Man erkennt aus der Figur, daß, wie zu erwarten, ein einfacher Zusammenhang zwischen den beiden Größen nicht besteht. Das Verhältnis zwischen der Erniedrigung des Wärmeinhaltes und der Erniedrigung der molekularen „Sekundärteilchen-Oberfläche“ ist bei Verlängerung der Tempe-rungszeit bei gleicher Temp. (Punkt III nach II) ein anderes als bei Erhöhung der Erhitzungstemp. (Punkt II nach I, bzw. IV nach III), während wir oben sahen, daß die molekulare Primärteilchen-Oberfläche un-abhängig von der Behandlungsart des Prä-parates mit dem Wärmeinhalt linear geht.

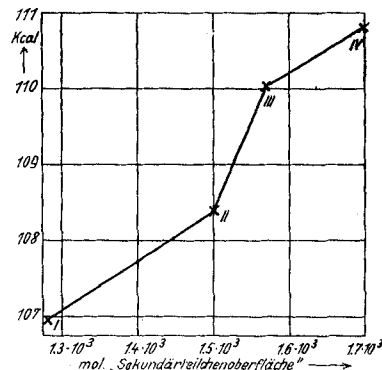


Fig. 2.

VI) Schlußwort.

Die oben berechneten „Sekundärteilchen-Größen“ und „-Oberflächen“ erweisen sich damit als Maßzahlen, in die verschiedenartige Einflüsse ein-gehen, nämlich die Mannigfaltigkeiten der Sekundärstruktur im weitesten Sinne und damit (neben der Rückstoßweglänge) auch die Leichtigkeit der Gasdiffusion im Präparat^{39a}). Die Bedeutung der so unter Verwendung des kurzlebigen Thorons gewonnenen Maßzahlen liegt darin, daß sie einen für heterogene Gaskatalysen sicher bedeutungsvollen pauschalen Maßstab für den Oberflächenanteil eines Präparates geben, der für ein Gas mit der Emanation vergleichbar schweren und großen Molekülen relativ schnell zugänglich ist, bzw. von dem aus ein solches Gas schnell entweichen kann^{40) 41)}.

Die röntgenographisch gefundene Primärteilchengröße gibt demgegenüber einen Maßstab für die Aktivität der Oberfläche, soweit nicht Gitterstörungen⁴²⁾, Gitterdehnungen⁴³⁾ usw. mit hineinspielen. Alle diese die Aktivität beeinflussenden Faktoren drücken sich zusammen im Wärmeinhalt aus, der von der Sekundärstruktur erst in zweiter Linie beeinflusst wird.

Steigt die Primärteilchengröße über die Rückstoßweglänge, so geht in das EmV auch die Primärteilchengröße ein, und zwar schnell ansteigend um so stärker, je größer die Primärteilchen werden. Man kommt dann bald in ein Gebiet, in dem die Primärteilchengröße so überwiegend in das EmV eingeht, daß man an Hand des EmV Primärteilchen-Größe und Primärteilchen-Oberfläche zuverlässig berechnen kann⁴⁴⁾, während die Röntgenmethode bei Primärteilchen-Größen $>1000 \text{ \AA}$ bald versagt.

^{39a)} Die Frage, ob das Radiothor in oder auf den Primärteilchen sitzt, erhält damit für unsere sehr kleinen Primärteilchen eine untergeordnete Bedeutung.

⁴⁰⁾ R. Fricke u. O. Glemser, l. c., S. 29.

⁴¹⁾ vergl. hierzu auch G. Graue u. N. Riehl, Naturwiss. **25**, 423 [1937], sowie Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **233**, 265 [1937] und O. Erbacher, Ztschr. physik. Chem. (B) **33**, 47 [1936].

⁴²⁾ R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 60 [1937].

⁴³⁾ R. Fricke u. J. Lüke, Ztschr. Elektrochem. **41**, 174 [1935].

⁴⁴⁾ vergl. F. Strassmann, Ztschr. physik. Chem. (B) **26**, 353 [1934]; M. Heckter, l. c., u. weitere Arbeiten von O. Hahn u. Mitarbeitern. In diesem Gebiet dürfte auch die Primärteilchen-Oberfläche der katalytisch wirksamen weitgehend entsprechen.

Zusammenfassung.

1) Verschieden aktive Zustände von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hergestellt durch Erhitzen von heiß gefälltem Aluminiumhydroxyd (sehr feinteiligem Böhmit) auf Temperaturen zwischen 500 und 800° wurden auf ihre Lösungswärmen untersucht. Es ergaben sich Unterschiede im Wärmeinhalt bis zu fast 4 kcal pro Gramm-Molekül Al_2O_3 .

2) Röntgenographisch konnten Unterschiede in der Gitterkonstanten und Unterschiede in der Gitterdurchbildung (Gitterstörungen) als wesentliche Ursache der gefundenen Unterschiede im Wärmeinhalt ausgeschlossen werden. Dagegen fanden sich bei allen Präparaten sehr kleine Primärteilchengrößen, die mit steigendem Wärmeinhalt abnahmen. Die Röntgenbefunde entsprechen damit weitgehend den früher beim $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erhobenen.

3) Stellt man den Wärmeinhalt der Präparate in Abhängigkeit von der Primärteilchengröße oder von der dazu umgekehrt proportionalen, unter Annahme würfelförmiger Teilchen berechneten molekularen Oberflächengröße dar, so erhält man eine Gerade. Die Primärteilchengröße ist demnach hier das den Wärmeinhalt Bestimmende. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine Gesamtoberflächenenergie von 560 erg/qcm. Diese Zahl hat die Bedeutung einer unteren Grenze.

4) Weiterhin wurden die Präparate nach der Emaniermethode Otto Halus unter Verwendung von Radiothor untersucht. Hierbei ergab sich für das Ausgangshydroxyd das höchste Emaniervermögen ($\text{EmV} = 58\%$). Für die daraus hergestellten Oxyde war das EmV um so kleiner, je höher und je länger erhitzt worden war.

5) Die aus den EmV-Werten berechneten mol. „Oberflächen“ waren über eine Zehnerpotenz kleiner als die aus den Primärteilchengrößen berechneten und standen in keinem eindeutigen Zusammenhang mit dem Wärmeinhalt der Präparate. Bei den aus dem EmV berechneten „Oberflächen“ handelt es sich für unsere Präparate, deren mittlere Primärteilchengrößen alle erheblich unter der Rückstoßweglänge des kurzlebigen Thorons (Hwz 54.5 Sek.) lagen, um Zahlen, welche einen pauschalen Maßstab für den Teil der gesamten Präparatoberflächen abgeben, der für ein Gas mit der Emanation vergleichbar schweren und großen Molekülen verhältnismäßig schnell zugänglich ist, bzw. von dem aus ein solches Gas verhältnismäßig schnell entweichen kann.

6) Aus den ganzen Befunden wird die bekannte hohe Eignung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Katalysator und Katalysatorträger erklärlich. Insbesondere ist bemerkenswert, daß auch nach verhältnismäßig starker Erhitzung (6 Stdn. bei 800°) die Primärteilchengröße noch sehr klein (40 Å) und das EmV noch recht groß (33%) bleibt. Dieses Präparat hatte schätzungsweise noch einen um rund 5.5 kcal pro Mol größeren Wärmeinhalt als die energieärmste Form.

Diese Tatsachen erklären auch die analytisch von Al-Bestimmungen her sattsam bekannte Hygroskopizität des geglühten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, die auch nach Glühen bei 1000° noch vorhanden ist und erst verschwindet, wenn man oberhalb 1100° das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ umwandelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir bestens für die Überlassung von Apparaten und von Radiothor.

Stuttgart, den 1. Okt. 1937.