

22. Robert Fricke und Charlotte Feichtner: Über die Prüfung von aktivem MgO, γ -Al₂O₃, γ -Fe₂O₃ und ZnO mit der Emaniermethode Otto Hahns. Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer Meßmethoden (XXIII. Mittel. über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe von R. Fricke und Mitarbeitern¹⁾).

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 6. Dezember 1937.)

Im Laufe der Arbeiten unseres Laboratoriums über aktive Stoffe untersuchten wir weiterhin eine Reihe von bereits früher röntgenographisch und calorimetrisch geprüften Oxyden mit der Emaniermethode Otto Hahns²⁾.

Hierzu wurden die jeweils als Ausgangsmaterial benutzten Hydroxyde bei der Darstellung mit Radiothor indiziert (vergl. unten). Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes in den betr. Hydroxyden und den daraus gewonnenen Oxyden wurden zunächst die relativen EmV-Werte der Präparate nach der Strömungsmethode²⁾ mit dem α -Elektroskop gemessen und anschließend die absoluten EmV-Werte der jeweiligen Ausgangshydroxyde mit dem β -Elektroskop nach der Kapselmethode²⁾. Aus diesen absoluten EmV-Werten ließen sich dann unter Zugrundelegung der relativen EmV-Werte aller Präparate und unter Berücksichtigung der verschiedenen Wassergehalte der Präparate die absoluten EmV-Werte der Oxyde berechnen.

Zur Kontrolle wurden bei einigen Oxyden die absoluten EmV-Werte auch direkt nach der Kapselmethode bestimmt.

Um die erhaltenen absoluten EmV-Werte in ihrer Bedeutung für die einzelnen Präparate besser beurteilen zu können, wurden zunächst die Rückstoßweglängen des Thorons in den einzelnen Präparaten näherungsweise berechnet mit Hilfe der Beziehung³⁾:

$$r = \frac{A_m \times K}{d} \quad (3)$$

Hierin bedeutet r die Rückstoßweglänge in Å, A_m das mittlere Atomgewicht (Molekulargewicht/Zahl der Atome im Molekül) und d die Dichte. Der Konstante K wurde nach Untersuchungen von M. Heckter⁴⁾ der Wert 52.1 gegeben.

Für die Berechnung von r wurde jeweils eine Dichte eingesetzt, welche der Zusammensetzung des betr. Präparates im Mittel entsprach. So würde für die meist noch wasserhaltigen Oxyde die Dichte stets zwischen der des betreffenden kristallisierten Ausgangshydroxydes und der des wasserfreien Oxydes interpoliert. Bei kristallisierten Hydroxyden wurde für die Berechnung der Dichte das über die theoretische Zusammensetzung hinaus in dem Hydroxyd vorhandene Wasser als Wasser normaler Dichte eingesetzt. Die in diesen Berechnungsarten u. U. liegenden Fehler sind neben der Unsicherheit der Berechnung von r bedeutungslos.

Auch A_m wurde aus einem Molekulargewicht errechnet, in welches jeweils das ganze in dem Präparat vorhandene Wasser mit einging. In die Zahl

¹⁾ XXII. Mittel.: „Über aktives γ -Al₂O₃“ von R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, B. 70, 2318 [1937].

²⁾ vergl. z. B. Otto Hahn, „Applied Radiochemistry“, London 1936, oder O. Hahn u. V. Senftner, Ztschr. physik. Chem. (A) 170, 191 [1934].

³⁾ F. Strassmann, Ztschr. physik. Chem. (B) 26, 353 [1934].

⁴⁾ Glastechn. Ber. 12, 156 [1934].

der Atome des Moleküls wurden die Wasserstoffatome nicht als selbständige Atome eingesetzt. Wir hielten dies deshalb nicht für richtig, weil das H-Atom im H_2O oder in der OH-Gruppe nicht in dem Sinne als selbständiges Atom anzusehen ist wie z. B. die Metall- und Sauerstoffatome (-Ionen) in einem Oxyd oder die Metall- und Halogenatome (-Ionen) in einem Halogenid, da der Wasserstoffkern in den „flüchtigen“ Hydriden usw. offenbar tief in der Elektronenhülle des Verbindungspartners steckt⁵⁾. Aus diesem Grunde berücksichtigten wir H in der Atomzahl so, daß wir das im Molekül vorhandene H_2O als „Atom“ vom Gewicht 18.016, bzw. OH-Gruppen als „Atome“ vom Gewicht 17.008 ansetzten⁶⁾.

Unter der Annahme, daß die Thorium-Emanation aus den Präparaten nur durch radioaktiven Rückstoß entweicht und daß die hypothetischen Teilchen, aus denen dieses Entweichen erfolgt, alle gleich groß sind und Würfelform besitzen, läßt sich aus dem absoluten EmV und der Rückstoßweglänge die Größe dieser Teilchen und ihre Oberfläche pro Grammolekül Substanz berechnen⁷⁾. Man erhält auf diese Weise für den bei unseren aktiven Oxyden überwiegend vorliegenden Fall von Primärteilchengrößen $< 500 \text{ \AA}$ vergleichbare Maßzahlen, welche pauschal etwa dem Teil der molekularen Oberfläche des Präparates entsprechen, der für ein Gas mit den Thoronatomem vergleichbar großen und beweglichen Molekülen verhältnismäßig schnell zugänglich ist, bzw. der von einem solchen Gas verhältnismäßig schnell verlassen werden kann⁸⁾. Diese Maßzahlen, in welche also die „Verbackung“ und Zusammenpackung der Primärteilchen und außerdem die Leichtigkeit der Gasdiffusion in dem betreffenden Präparat mit eingeht, bezeichnen wir unten als „Sekundärteilchengröße“ und molekulare „Sekundärteilchenoberfläche“. Wenn die „Sekundärteilchengröße“ ein großes Vielfaches der Rückstoßweglänge in dem betr. Präparat erreicht, so kann sie ein Maßstab für die tatsächliche Primärteilchengröße werden, wenn die Primärteilchen miteinander nicht stärker „verbacken“ bzw. nicht sehr dicht aneinandergepackt sind¹⁾. Bezüglich aller weiteren Einzelheiten betr. diese Zahlen können wir hier auf vorhergehende Arbeiten verweisen^{6) 8)}.

I) MgO .

Nach den bei Fricke, Schnabel und Beck angegebenen Vorschriften⁹⁾ bezügl. Fernhaltung von CO_2 , Reinigung usw. wurden 2 Magnesiumhydroxyde bereitet. Das eine, $(\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ B})$, wurde bei 70° mit Ammoniak in geringem Überschuß gefällt und sofort kalt durch Dekantieren und Zentrifugieren gereinigt und getrocknet, das andere, $(\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ A})$, wurde nach der Fällung bei 70° mit einem stärkeren Ammoniaküberschuß unter der Mutterlauge bei Temperaturen bis zu 70° zwei Tage sich selbst überlassen, so daß eine starke Alterung sichergestellt war. Danach erfolgten Reinigung und Trocknung wie früher beschrieben⁹⁾. Präparat A entsprach also weitgehend dem Präparat 1 von Fricke, Schnabel und Beck⁹⁾.

⁵⁾ der Grimmsche Hydridverschiebungssatz (H. G. Grimm, Ztschr. Elektrochem. **31**, 474 [1925]) faßt den größten Teil des hierhin gehörigen Tatsachenmaterials zusammen.

⁶⁾ vergl. R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, B. **70**, 2318 [1937].

⁷⁾ R. Mumbrauer u. R. Fricke, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 1 [1937].

⁸⁾ R. Fricke u. O. Glemser, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 27 [1937].

⁹⁾ R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, Ztschr. Elektrochem. **42**, 881 [1936].

Bei den Fällungen wurde auf 15 g $Mg(OH)_2 \sim 0.1$ mg Radiothornitrat zugegeben, welches in beiden Fällen fast quantitativ in den Niederschlag überging.

Die Analyse der Präparate ergab:

	Präparat A	Präparat B
Glühverlust ¹⁰⁾ (800°)	32.00%	30.90%
CO ₂ -Gehalt	0.50%	0.60%

Aus den radioaktiv indizierten Magnesiumhydroxyden wurden nun durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen verschieden aktive MgO -Präparate hergestellt, und zwar zunächst einmal durch Erhitzen in CO_2 -freiem, mit P_2O_5 (pro analysi) getrocknetem Luftstrom, wobei die Substanz entweder direkt unter dem Luftstrom lag oder aber in einem Glasröhrchen mit nur einer kleinen Öffnung, wodurch der Abgang des Wasserdampfes und damit die Entwässerung erheblich verlangsamt wurden. Andere Hydroxydportionen wurden im Vak. entwässert und schließlich noch andere im elektrischen Tiegelofen unter Luft. Alles Genauere zu den Präparaten vergl. in Tab. 1 u. 2.

Wegen der Empfindlichkeit des $Mg(OH)_2$ und MgO gegen CO_2 und H_2O geschahen die Bestimmungen des relativen EmV alle in einem nicht nur, wie sonst üblich, vollkommen trocknen (P_2O_5 p. a.), sondern auch vollkommen von CO_2 befreiten Luftstrom (17 l/Stde.). Bei der Vorbereitung für die Kapselmethode¹¹⁾ ließen wir die Präparate nicht 4 Tage lang einfach offen an der Luft liegen, sondern leiteten über das in einer offenen Glasschale liegende Präparat dauernd mit festem KOH von CO_2 befreite und mit P_2O_5 , p. a., getrocknete Luft. Durch besondere Proben überzeugten wir uns davon, daß auf diese Weise tatsächlich eine Aufnahme von CO_2 und H_2O durch das Präparat verhütet wurde.

Bezügl. der Wirkung der CO_2 - und der H_2O -Aufnahme auf das EmV des $Mg(OH)_2$ und MgO vergl. weiter unten.

Die Darstellungsarten der Präparate aus den Ausgangshydroxyden, die Wassergehalte, die Werte von r (Rückstoßweglänge des Thorons), die zur Berechnung von r erforderlichen Größen und die durch die EmV-Messungen erzielten Ergebnisse sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben. Tab. 1 enthält die Ergebnisse an dem gealterten $Mg(OH)_2$ A und seinen Entwässerungsprodukten, Tab. 2 bringt das Entsprechende für das „junge“ $Mg(OH)_2$ B.

In den Tabellen bedeutet M das Molekulargewicht des betr. Präparates unter Einbeziehung des darin vorhandenen Wassers, d die Dichte des Präparates (vergl. oben).

Der CO_2 -Gehalt der Präparate erreichte in keinem Falle 1%. Er wurde bei den Berechnungen ebenso wenig berücksichtigt wie die Gitterdehnung des aktiven MgO ¹²⁾.

Man erkennt aus den Tabellen zunächst, daß das stark gealterte $Mg(OH)_2$ A, wie zu erwarten, eine erheblich geringere molekulare „Sekundärteilchenoberfläche“ besitzt als das viel weniger gealterte $Mg(OH)_2$ B.

Beim Entwässern der Hydroxyde bei niedrigeren Temperaturen nimmt die „Oberfläche“ mit fallendem Wassergehalt zunächst stets stark zu, um bei längerer oder steigender Erhitzung wieder abzusinken.

¹⁰⁾ theor. 30.88 %.

¹¹⁾ Otto Hahn, I. c.

¹²⁾ vergl. R. Fricke u. J. Lücke, Ztschr. Elektrochem. 41, 174 [1935].

Tabelle 1.

Nr.	Präparat	Erhitzungsart	Erhitzungs- temperat. und -dauer	Was- ser- gehalt %	M	d	r	ab- sol. EmV %	mittlere „Sekun- där- teilchen- größe“ Å	mol. „Sekun- där- teilchen- ober- fläche“ qm
1	Mg(OH) ₂ A			32.0	59.29	2.384	424	2.82	22553	66
2	Entwässerungsprodukt von Mg(OH) ₂ A	unter CO ₂ -freier, trockener Luft mit behindertem Abgang des Wasserdampfes	220—310° 1 Stde.	26.4	54.94	2.572	396	6.88	8646	149
3	„	„	350° 2 Stdn.	20.8	50.91	2.785	368	12.19	4532	242
4	„	im Vak. 0.1 mm Hg	350° 2 Stdn.	5.0	42.44	3.393	308	29.88	1546	485
5	„	unter strömender, trockener CO ₂ -freier Luft	350° 2 Stdn.	3.4	41.74	3.455	302	24.41	1856	390
6	„	im elektrischen Tiegelofen	1000° 1 Stde.	0.0	40.32	3.590	292.6	3.42	12833	52

Beim Vergleich der molekularen „Oberflächen“ ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei der Entwässerung das Molvolumen infolge Abnahme des Molgewichts und Zunahme der Dichte abnimmt, wodurch die molekulare „Oberfläche“ im gleichen Sinne beeinflusst wird. Von diesen Einflüssen frei ist die „Sekundärteilchengröße“, welche bei der Entwässerung bei niedrigeren Temperaturen zuerst stark abnimmt, um dann bei längerer oder höherer Erhitzung wieder anzusteigen.

Diese durch die sonstige Art der Entwässerung nur unwesentlich beeinflusste Regelmäßigkeit zeigt an, daß bei der Entwässerung eine „Auflockerung“ der Präparate stattfindet, die bei längerer oder höherer Erhitzung durch Sammelkristallisation oder stärkere Verbackung und Verwachsung der Primärteilchen wieder zurückgeht.

Sehr bemerkenswert erscheint uns die Beobachtung, daß man beim Ausgehen von dem jungen Hydroxyd Mg(OH)₂ B mit der höheren „Sekundärteilchenoberfläche“ (Tab. 2) bei tieferen Temperaturen auch zu Oxyden mit wesentlich höheren „Sekundärteilchenoberflächen“ gelangt als beim Ausgehen von dem gealterten Oxyd Mg(OH)₂ A mit seiner viel geringeren „Sekundärteilchenoberfläche“ (Tab. 1).

Hier spiegelt sich auch im Verhalten der Sekundärstruktur die bezügl. der Primärteilchen schon früher festgestellte Tatsache wieder, daß zwar bei der vorsichtigen Entwässerung von Hydroxyden bei tieferen Temperaturen stets eine starke Oberflächenvergrößerung (Verringerung der Primärteilchen-

Tabelle 2.

Nr.	Präparat	Erhitzungsart	Erhitzungstemp. und -dauer	Wassergehalt %	M	d	r	ab-sol. Em V %	mittlere „Sekundärteilchengröße“ Å	mol. „Sekundärteilchenoberfläche“ qm
1	$Mg(OH)_2$ B			30.9	58.34	2.40	422	8.3	7672	190
2	Entwässerungsprodukt von $Mg(OH)_2$ B	im Vak. 10^{-3} mm Hg	250° 2 Stdn.	21.6	51.43	2.756	371	18.77	2965	377
3	„	unter strömender, trockner CO_2 -freier Luft	350° 3 Stdn.	2.0	41.14	3.515	298	53.41	837	837
4	„	im elektr. Tiegelofen	400° 1 Stde.	4.8	42.35	3.405	307	60.61	759	983
5	„	im Vak. 0.1 mm Hg	400° 2 Stdn.	2.55	41.40	3.495	300	57.44	783	907
6	„	im elektr. Tiegelofen	500° 1 Stde.	2.60	41.42	3.490	300	58.53	769	926
7	„	„	700° 1 Stde.	0.40	40.48	3.578	293.5	18.52	2376	286
8	„	„	1000° 1 Stde.	0.00	40.32	3.590	292.6	3.86	11385	59

größe) gegenüber dem Ausgangsmaterial eintritt¹³⁾, daß diese aber nicht unabhängig ist von der Primärteilchengröße des Ausgangsmaterials: je geringer dessen Primärteilchengröße, um so kleiner auch die Primärteilchengröße der Entwässerungsprodukte¹⁴⁾.

Aus diesen Befunden geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß es nicht richtig sein kann, anzunehmen, daß bei der Umwandlung eines Gitters in ein anderes ein Zwischenzustand vollkommener Unordnung durchschritten wird, aus dem dann die neue Phase herauskristallisiert¹⁵⁾. Denn in diesem Falle müßte es für die Teilchengröße der neuen Phase gleichgültig sein, ob man von großen oder kleinen Krystallen der alten Phase, in unserem Falle also des Hydroxydes¹⁶⁾ ausgeht.

¹³⁾ Speziell bzgl. der Entwässerung des $Mg(OH)_2$ vergl. hierzu R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, l. c., mit R. Fricke u. J. Lücke, l. c.

¹⁴⁾ R. Fricke u. W. Zerrweck, Ztschr. Elektrochem. **43**, 52 [1937]; R. Fricke, B. **70**, 138 [1937].

¹⁵⁾ vergl. G. F. Hüttig, Wiener Monatsh. Chem. **69**, 42 [1936]; bzgl. des Auskristallisierens aus fester amorpher Phase vergl. R. Fricke u. L. Klenk, Ztschr. Elektrochem. **41**, 617 [1935].

¹⁶⁾ Über Hydroxydgitter vergl. Fricke-Hüttig, „Hydroxyde und Oxydhydrate“, Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1937, S. 503ff.

In Sonderfällen andersartiger Umwandlungen wurde sogar eine vollkommene Erhaltung der Primärteilchengröße beobachtet¹⁷⁾.

Der oben nach der Emaniermethode Otto Hahns festgestellte Zusammenhang zwischen der „Sekundärteilchenoberfläche“ des Hydroxydes und der bei mäßiger Temperatur daraus gewonnenen Oxyde (Tab. 1 und 2) zeigt nun, daß die Gesamtstruktur des Ausgangsmaterials auch von maßgebendem Einfluß auf die Sekundärstruktur des Reaktionsproduktes ist. Denn für alle diejenigen Oxyde, welche von 500° an abwärts dargestellt wurden, liegt die mittlere Primärteilchengröße nach früheren Untersuchungen¹²⁾ in der Größenordnung von 100 Å und damit erheblich unter der Rückstoßweglänge der Thorium-Emanation. In diesem Größengebiet der Primärteilchen können also unter 100% liegende EmV-Werte (Tab. 1 u. 2) überhaupt nur durch die Sekundärstruktur der Präparate, d. h. durch Verbackungen und Verwachsungen, aber auch durch die Art der Zusammenlagerung der Primärteilchen, bedingt sein^{8) 7) 8) 18)}.

Aus Tab. 2 kann man weiterhin nicht nur ersehen, daß die mol. „Sekundärteilchenoberfläche“ abnimmt, wenn die angewandten Entwässerungstemperaturen steigen (Nr. 4, 6, 7, 8), sondern auch, daß die „Oberfläche“ abnimmt, wenn die Erhitzungszeit ausgedehnt wird, und zwar auch schon bei mäßigen Temperaturen (vergl. Nr. 3 gegen 4 und Nr. 5 gegen 4).

Daß beim Entwässern kristalliner Hydroxyde bei tieferen Temperaturen eine durch Steigerung des EmV angezeigte Erhöhung der mol. „Sekundärteilchenoberfläche“ sich ausbildet, beobachteten wir schon früher für α -FeOOH und α -Be(OH)₂⁷⁾. Weiter unten werden wir noch andere Beispiele dafür kennenlernen.

In diesen früher untersuchten Fällen, bei denen α -Fe₂O₃, bzw. BeO gebildet werden, war die Abgabe des Wassers aber irreversibel. Wurde bei Zimmertemperatur feuchte Luft über die entwässerten Präparate geleitet, so wurde auch in vielen Stdn. nur Adsorptionswasser aufgenommen, welches durch einen trocknen Luftstrom bei Zimmertemperatur schnell wieder vollständig ausgetrieben werden konnte¹⁸⁾. Das EmV stieg bei der Wasseraufnahme schnell bis zu einem konstanten Wert an, der der adsorptiven Sättigung des Präparates mit H₂O bei dem betr. H₂O-Dampfdruck und der betr. Temperatur entsprach. Beim Austreiben des Wassers mit trockner Luft fiel das EmV wieder auf den alten Wert. Den Anstieg des EmV erklärten wir damals damit, daß die adsorptiv gebildete Wasserhaut die Teilchen des Präparates auseinanderdrängt, so daß die Sekundärstruktur lockerer wird. Diese Erklärung setzte voraus, daß die Wasserhaut für die Abdiffusion der Emanation kein größeres Hindernis bedeutet.

Im vorliegenden Fall des MgO beobachteten wir nun ebenfalls beim Überleiten von feuchtem, CO₂-freiem Stickstoff ein Ansteigen des EmV. Wurde aber anschließend das adsorbierte Wasser durch Überleiten von mit P₂O₅ getrocknetem, CO₂-freiem N₂ aus dem Präparat herausgenommen, so sank das EmV erheblich unter den Anfangswert. Eine anschließend vorgenommene Wägung ergab stets eine Gewichtszunahme. Diese war offenbar auf eine Rückbildung von Mg(OH)₂ zurückzuführen, aus dem sich durch einen noch so gut getrockneten Luftstrom bei Zimmertemperatur, ja sogar bei 100° kein wägbares

¹⁷⁾ R. Fricke u. W. Zerrweck, „Oxydation von Fe₃O₄ zu γ -Fe₂O₃“, l. c., S. 61.

¹⁸⁾ R. Mumbrauer, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 20 [1937].

Wasser mehr austreiben läßt¹²⁾. In der Tat ist ja die mit einer relativ großen Wärmetönung¹²⁾ verbundene Entwässerung des $Mg(OH)_2$ bei niedrigeren Temperaturen vollkommen reversibel⁹⁾.

Eine diesbezügliche Versuchsreihe ist in Tab. 3 wiedergegeben. Hier wurden 49.9 mg von Präparat 3 der Tab. 2 in das Schiffchen der Strömungsapparatur zur Bestimmung des relativen EmV eingewogen. Nach Bestimmung des EmV im trocknen N_2 -Strom wurde der N_2 -Strom vor Passieren des Präparates durch 0.27-n. KOH geleitet und so mit Wasserdampf beladen. Nach Erreichung eines in kürzerer Zeit konstanten EmV-Wertes wurde wieder mit P_2O_5 getrockneter, CO_2 -freier Stickstoff über das Präparat geleitet. Nach Erreichung der Konstanz war schließlich das Gewicht des Präparates von 49.9 mg auf 55.2 mg gestiegen.

Tabelle 3.
Präparat 3 von Tab. 2.

Art des stets CO_2 -freien N_2 -Stromes	Zeit nach Einschalten des betr. N_2 -Stromes	relatives EmV
mit P_2O_5 getrocknet	10 Min.	133
	15 „	133
	20 „	133
mit Wasserdampf beladen	5 Min.	143
	10 „	154
	20 „	164
	30 „	165.5
	40 „	167
	50 „	167
	60 „	167
wieder mit P_2O_5 getrocknet	8 Min.	152
	18 „	133
	28 „	125.5
	35 „	123
	4 Stdn.	84.5
	nach weiteren 20 Stdn. im trocknen verschlossenen Rohr	83.5

Die relativen EmV-Werte der Tabelle sind in willkürlichem Maßstab ausgedrückt und alle auf das Gewicht der ursprünglichen Einwaage bezogen, also alle direkt vergleichbar.

Merkwürdigerweise war auch das Verhalten der Magnesium-oxyd- und -hydroxyd-Präparate gegen trocknes CO_2 ein ganz anderes, als wir es früher bei Gemischen von aktivem BeO mit $\alpha-Be(OH)_2$ beobachtet hatten. Während damals die Einwirkung von CO_2 ein Abfallen des EmV zur Folge hatte¹⁸⁾, beobachteten wir jetzt ein Ansteigen. Bei einem darauf folgenden Überleiten von trockenem, CO_2 -freiem Stickstoff über das Präparat fiel das EmV schnell wieder auf den ursprünglichen Wert. Hinterher war nur eine ganz minimale Gewichtszunahme festzustellen.

Zu der in Tab. 4 wiedergegebenen Versuchsreihe wurde dasselbe MgO verwandt wie zu der von Tab. 3. Die Substanz-Einwaage betrug zu Anfang 57.1 mg, am Schluß 57.4 mg. Die in der Tabelle angegebenen relativen EmV-Werte sind wieder alle auf das Anfangsgewicht bezogen.

Tabelle 4.
Päparat 3 von Tab. 2.

Art des stets mit P_2O_5 getrockneten Gasstromes	Zeit nach Einschalten des betr. Gasstromes	relatives EmV
N_2 ohne CO_2	10 Min.	133
	15 „	133
CO_2	1 Min.	135
	5 „	175
	10 „	182
	15 „	196
	20 „	200
	25 „	200
wieder N_2 ohne CO_2	30 „	200
	5 Min.	171
	10 „	132
	15 „	133
	20 „	133
	30 „	133

Ließ man Magnesiumhydroxyd längere Zeit an der Luft liegen, so wurde CO_2 fest gebunden unter irreversibler Steigerung des EmV. So hatte $Mg(OH)_2B$ (vergl. oben) ein relatives EmV von 15.2. Nach achttägigem Lagern an der Luft war das EmV auf 18.25 gestiegen. Durch halbstündiges Überleiten des für die normalen EmV-Messungen verwandten trocknen CO_2 -freien N_2 ließ sich diese Steigerung des EmV nicht verkleinern.

Ließ man dagegen aktives Magnesiumoxyd an der Luft liegen, so überwog zunächst der Einfluß des aus der Luft aufgenommenen Wassers.

Zur näheren Illustration bringen wir noch Tab. 5. Hierzu wurde das relative EmV verschiedener mehr oder weniger restliches Hydroxyd enthaltender aktiver Magnesiumoxyde zuerst unter trockenem, CO_2 -freiem N_2 , dann unter trockenem CO_2 bis zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichtes gemessen. Anschließend wurden die Präparate 3 Stdn. an die Luft gelegt und dabei außerdem CO_2 darüber geleitet. Danach wurde wieder trockner, CO_2 -freier N_2 über die Präparate geleitet und das EmV bis zur Erreichung des Gleichgewichtes gemessen. Schließlich wurde die Gewichtszunahme der Präparate festgestellt. Die in der Tabelle wiedergegebenen relativen EmV-Werte sind jeweils auf die einzelnen ursprünglichen Einwaagen bezogen, also innerhalb jeder Horizontale vergleichbar.

Tabelle 5.

Art des Präparates	Einwaage mg	rel. EmV des Ausgangs- präparates unter trocknem N_2	rel. EmV unter trocknem CO_2	rel. EmV nach 3-stdg. Lagern unter Luft und CO_2 , gemessen unter trockn. N_2	Gewichts- zunahme mg
Nr. 2 von Tab. 2	50	39	41.25	20.6	3.6
Nr. 3 von Tab. 2	50	133.5	187	69	7.2
Nr. 5 von Tab. 2	50	144	174	35.6	7.6

Man ersieht aus der fünften Rubrik der Tabelle, daß die das EmV vermindernde Bildung von Hydroxyd beim Lagern an der Luft die das EmV-Steigernde Carbonatbildung überwog, trotzdem dauernd über die Präparate noch etwas CO_2 geleitet wurde.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß man das Absinken des EmV bei der Bildung von Hydroxyd aus dem Oxyd nicht dadurch erklären kann, daß die Rückstoßweglänge des Thorons abnimmt. Gerade das Gegenteil ist der Fall (Tab. 2). Das Absinken kann also nur darauf zurückzuführen sein, daß entweder die Primärteilchen des MgO zu größeren Primärteilchen des $Mg(OH)_2$ zusammenwachsen oder daß die Sekundärstruktur eine dichtere wird. Frühere Untersuchungen erwiesen ein Anwachsen der Primärteilchengröße bei der Bewässerung des aktiven MgO bei Zimmertemperatur⁹⁾ 12).

Wie der Anstieg des EmV beim Übergang des $Mg(OH)_2$ in Magnesiumcarbonat zu deuten ist, läßt sich nicht entscheiden, solange man nicht weiß, welche von den verschiedenen möglichen Carbonaten hier gebildet werden.

II) $\gamma-Al_2O_3$.

Über die Untersuchung der Sekundärstruktur von verschiedenen aktiven Präparaten des $\gamma-Al_2O_3$ nach der Emaniermethode Otto Hahns haben wir kürzlich im Rahmen einer anderen Arbeit⁶⁾ berichtet. Zu den damals erhaltenen Ergebnissen sei hier nur nachgetragen, daß die ja stets hygroskopischen $\gamma-Al_2O_3$ -Präparate nach dem Lagern an der Luft alle ein etwas erhöhtes EmV zeigten, was im Sinne der im vorhergehenden Kapitel und früher bei Mumbrauer¹⁸⁾ geschilderten Beobachtungen wahrscheinlich auf adsorbiertes Wasser hindeutet. Doch ist der Schluß hier nicht bündig, weil das als Ausgangsmaterial verwandte Hydroxyd, nämlich sehr feinteiliger Böhmit ($AlOOH$), ein höheres EmV zeigte als alle daraus gewonnenen Oxyde (vergl. Fricke, Niermann u. Feichtner, l. c.).

Die nach dem Lagern an der Luft beobachteten Steigerungen des EmV lagen in der Größenordnung von einigen Prozent. Sie wurden von uns nach 10 Min. langem Überströmen von mit P_2O_5 getrocknetem Stickstoff gemessen. Auch nach 20 Min. war der EmV-Wert noch derselbe. Das aufgenommene Wasser saß also recht fest in den Präparaten.

III) $\gamma-Fe_2O_3$.

Nach der bei Fricke und Zerrweck¹⁹⁾ verwandten Methode von F. L. Hahn und M. Hertrich²⁰⁾ wurde unter Zusatz von etwas Radiothornitrat zur Ausgangslösung $\gamma-FeOOH$ hergestellt. Das erhaltene Präparat hatte nach eintägigem Trocknen im elektrischen Ofen bei 60° einen Glühverlust (800°) von 15.5%.

Wegen des rund 1.7% betragenden SO_4 -Gehaltes vergl. R. Fricke und W. Zerrweck¹⁹⁾. Es sei hier außerdem darauf hingewiesen, daß alle so dargestellten $\gamma-FeOOH$ -Präparate noch Jod enthielten. Der Jodgehalt betrug 0.6—0.7%. Es handelte sich hier also um ein sehr unreines Präparat. (Bezügl. einer Vorschrift zur Gewinnung von reinem $\gamma-FeOOH$ vergl. O. Glemser²¹⁾).

¹⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. 43, 52 [1937].

²⁰⁾ B. 56, 1729 [1923].

²¹⁾ B. 71 158 [1938].

Die Primärteilchengröße des γ -FeOOH lag erheblich unter der betr. Rückstoßweglänge des Thorons (Tab. 6 u. R. Fricke u. W. Zerrweck, l. c., S. 61).

Aus dem Präparat wurden wieder wie früher, bei Temperaturen zwischen 200 und 400°, verschieden aktive γ -Fe₂O₃-Sorten hergestellt.

Die Entwässerungen wurden zum Teil im Vak. ausgeführt. Wegen der leichten Reduzierbarkeit des γ -Fe₂O₃ durch Fettdämpfe²²⁾ verwandten wir für die Dichtung von Schliffen und Hähnen in der Apparatur nur „Apiezonfett“ der Firma E. Leybolds Nachf., Köln a. Rh., welches infolge seines enorm geringen Dampfdruckes (bei Zimmertemp. < 10⁻⁷ mm Hg) fast keine Reduktionswirkung mehr entfaltet²³⁾. Bei Anwendung von Hochvakuum wurde der Öldampf der Vorpumpe zusammen mit dem Hg-Dampf der Diffusionspumpe mit fester Kohlensäure ausgefroren.

Außerdem entwässerten wir im Porzellanschiffchen unter strömender CO₂-freier und mit P₂O₅ getrockneter Luft. Alle weiteren Einzelheiten zur Entwässerung der Präparate, ferner die restlichen Glühverluste und die Ergebnisse der EmV-Bestimmungen und ihrer Auswertungen finden sich in Tab. 6. Die Überschriften der einzelnen Rubriken entsprechen vollkommen denjenigen von Tab. 1 und 2.

Tabelle 6.

Nr.	Präparat	Entwässerungsart	Entwässerungstemp. u. -dauer	Glühverlust %	M (Fe ₂ O ₃ + zugeh. H ₂ O)	d	r	absol. EmV %	mittlere „Sekundärteilchengröße“ Å	mol. „Sekundärteilchenoberfläche“ qm
1	γ -FeOOH	elektrischer Trockenofen	60° 1 Tag	15.5	189	3.795	392	35.6	1651	1810
2	γ -Fe ₂ O ₃ aus 1	Hochvakuum 10 ⁻⁴ mm Hg	200° 1 Stde.	5.6	169	4.375	365	36.8	1488	1558
3	„	Vakuum 10 ⁻¹ mm Hg	200° 4 Stdn.	5.3	168.5	4.402	363.5	40.0	1364	1683
4	„	unter strömender, CO ₂ -freier trockner Luft	200° 1 Stde.	5.8	169.5	4.355	366	37.8	1454	1606
5	„	„	300° 1 Stde.	3.8	166	4.532	356.5	43.9	1194	1840
6	„	Präparat 3 nachbehandelt wie 5	300° 1 Stde.	3.2	164.9	4.590	354	30.5	1742	1237
7	„	unter strömender, CO ₂ -freier trockner Luft	400° 1 Stde.	2.8	164.3	4.622	352	34.4	1534	1390
8	α -Fe ₂ O ₃ aus 1	„	410—450° 1 Stde.	2.6	163.9	4.925	332	15.8	3165	615

²²⁾ G. Hägg, Ztschr. physik. Chem. (B) **29**, 102 [1935]; A. Simon u. A. Landgraf, Kolloid-Ztschr. **74**, 296 [1936]; R. Fricke u. W. Zerrweck, l. c.

²³⁾ R. Fricke u. M. Kimmerle, erscheint demnächst.

Man ersieht aus Tab. 6, daß die mittlere „Sekundärteilchengröße“ bei der Entwässerung zunächst abnimmt, daß also bei der Entwässerung eine „Auflockerung“ der Sekundärstruktur stattfindet (Nr. 1, 2, 3, 4 und 5 der Tab.). Die „Auflockerung“ ist aber viel geringer als oben bei Mg(OH)₂—MgO, was vielleicht mit der schon erwähnten, besonders geringen, bereits unter der Rückstoßweglänge des Thorons liegenden Primärteilchengröße des verwandten γ -FeOOH zusammenhängt.

Längeres Tempern setzt die „Sekundärteilchengröße“ wieder herauf. Man erkennt das daran, daß ein 4 Stdn. bei 200° vorerhitztes Präparat (Nr. 3) bei weiterem 1-stdg. Erhitzen auf 300° (Nr. 6) eine höhere „Sekundärteilchengröße“ erhält als ein sofort bei 300° in 1 Stde. aus γ -FeOOH gewonnenes Präparat (Nr. 5). Die 4-stdg. Vorerhitzung bei 200° bringt bei Nr. 6 sogar noch eine höhere Sekundärteilchengröße mit sich als die Erhöhung der Temperatur der 1-stdg. Entwässerung von 300 auf 400° (Nr. 7).

Präparat Nr. 8 war schon so hoch erhitzt worden, daß eine Umwandlung in α -Fe₂O₃ eintrat. Infolgedessen ist dort die „Sekundärteilchengröße“ erheblich angestiegen.

Die besprochenen Erscheinungen äußern sich nur zum Teil in einem umgekehrten Gang der mol. „Sekundärteilchenoberfläche“, weil in diese molekulare Maßzahl außer der Sekundärstruktur auch die verschiedenen Dichten und Molgrößen als Bestimmungsstücke des Molvolumens maßgeblich mit eingehen. Infolgedessen ist die mol. „Sekundärteilchenoberfläche“ für 2 kleiner als für 1, trotzdem 1 die höhere „Sekundärteilchengröße“ aufweist.

Ein Vergleich mit den früher röntgenographisch ermittelten Primärteilchengrößen der γ -Fe₂O₃-Präparate¹⁹⁾ zeigt, daß diese alle, und zwar meist recht tief, unter der Rückstoßweglänge des Thorons in den betr. Präparaten liegen und damit erheblich kleiner sind als die „Sekundärteilchengrößen“. Die früher für die verschiedenen Präparate gefundenen Unterschiede der Primärteilchengrößen sind wesentlich höhere als die der „Sekundärteilchengrößen“. Ein gewisser Zusammenhang dieser beiden Größen liegt hier also lediglich in der gleichen Richtung der Größenänderung beim Tempern²⁴⁾. Bezügl. des Zusammenhangs dieser beiden Größen für das Hydroxyd einerseits und das Oxyd andererseits vergl. oben.

IV) ZnO.

Nach einer früher gegebenen Vorschrift²⁵⁾ wurden unter Fernhaltung von CO₂ zwei Portionen stabiles ϵ -Zn(OH)₂²⁶⁾ durch langsame Hydrolyse einer Natriumzinkatlösung hergestellt, welche nach dem Verdünnen²⁵⁾ mit Radiothornitrat indiziert worden war.

Das grobkristallin ausfallende Hydroxyd nahm nur sehr wenig Radiothor auf. Weitaus das meiste Radiothor blieb in der Mutterlauge.

Der Glühverlust der beiden Präparate (A und B) betrug nach dem Trocknen über festem KOH 18.15, bzw. 18.20% (theoretischer Wassergehalt 18.13%). Der CO₂-Gehalt betrug 0.13, bzw. 0.16%.

²⁴⁾ s. auch R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, l. c.

²⁵⁾ R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **214**, 177 [1933]. Die dort stehende Vorschrift ist durch einen Druckfehler entstellt. Statt „In 900 g — — Natronlauge — —“ muß es heißen: „In 900 ccm — —“.

²⁶⁾ Fricke-Hüttig, „Hydroxyde und Oxydhydrate“, Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1937, S. 406ff.

Von beiden Präparaten wurden durch Entwässerung bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Bedingungen verschieden aktive ZnO-Sorten^{25) 27)} hergestellt (vergl. Tab. 7).

Außerdem gewannen wir ein weiteres aktives Zinkoxyd durch Zugeben von mit etwas Radiothornitrat indizierter 0.4-mol. Zinknitratlösung zu einem 2—3-proz. Überschuß von 0.2-n. Natronlauge bei 50—60^o27). Unter diesen Umständen zerfällt das zuerst sich bildende gallertige amorphe Zinkhydroxyd unter der Lösung von selbst in Zinkoxyd + Wasser²⁸⁾. Das erhaltene Präparat hatte nach dem Trocknen über festem KOH noch einen Glühverlust von 4.6%.

Die Ergebnisse der EmV-Messungen an Zn(OH)₂ A und B und ihren Entwässerungsprodukten sowie die präparativen Einzelheiten zu den Oxyden finden sich in Tab. 7. Zu dieser Tabelle sei folgendes gesagt:

Der CO₂-Gehalt keines Präparates lag über 0.16%. Die EmV-Werte der beiden Entwässerungsreihen (A und B) sind in der Tabelle nur als relative Werte angegeben, welche unter Berücksichtigung der verschiedenen Wassergehalte der Präparate berechnet und deshalb jeweils innerhalb einer Entwässerungsreihe vergleichbar sind. Bestimmungen der absoluten EmV-Werte in % waren hier leider nicht möglich, weil die adsorbierten Radiothormengen zu klein waren.

Tabelle 7.

Nr.	Art des Präparates	Entwässerungsart	Erhitzungs-temp. und -dauer bei der Entwässerung	Glühverlust %	rel. EmV
1	Zn(OH) ₂ A	—	—	18.15	1.24
2	Entwässerungsprodukt von 1	im Hochvakuum 10 ⁻⁴ mm Hg über P ₂ O ₅	100—150 ^o 13 Stdn.	3.95	1.45
3	„	im Vakuum 10 ⁻¹ mm Hg über P ₂ O ₅	300 ^o 5 Stdn.	1.00	1.32
4	„	unter Überleiten von CO ₂ -freiem, mit P ₂ O ₅ getrocknetem N ₂	600 ^o 6 Stdn.	0.02	0.845
5	Zn(OH) ₂ B	—	—	18.20	0.935
6	Entwässerungsprodukt von 5	wie 2	100 ^o 13 Stdn.	1.90	2.35
7	„	wie 3	300 ^o 5 Stdn.	0.80	1.55
8	„	an der Luft im elektr. Ofen	600 ^o 6 Stdn.	0.01	0.835

Man ersieht aus Tab. 7, daß bei der schonenden Entwässerung des ε-Zn(OH)₂ zunächst ein Anstieg des EmV erfolgt. Mit steigender Erhitzungstemperatur wird das EmV dann wieder kleiner.

²⁷⁾ R. Fricke u. K. Meyring, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **280**, 366 [1937].

²⁸⁾ W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **18**, 314 [1930].

Das Ausgangsmaterial $Zn(OH)_2$ A und B ist mit Kryställchen von ~ 0.1 bis mehrere mm Größe ausgesprochen grobkrystallin. Von den in dieser Arbeit behandelten Ausgangshydroxyden ist am ehesten noch mit ihm vergleichbar $Mg(OH)_2$ A (Tab. 1), welches, nach der Emaniermethode untersucht, eine mittlere „Sekundärteilchengröße“ von rund 2μ hat. Denn es ist wahrscheinlich, daß eine so hohe „Sekundärteilchengröße“ für ein Präparat mit „lockerer“ Sekundärstruktur der Primärteilchengröße schon recht nahe kommt²⁹⁾. Während aber beim $Mg(OH)_2$ A durch vorsichtige Entwässerung ein Anstieg des EmV um mehr als das 10-fache bewirkt wird (Nr. 1 und 4 von Tab. 1), geht dieser Anstieg beim $\epsilon-Zn(OH)_2$ im höchsten Falle noch nicht auf das 3-fache (Nr. 5 und 6 von Tab. 7).

Die Verschiedenheit des Anstieges in den beiden Fällen findet nicht etwa eine Erklärung in der Verschiedenheit des Abfalles der Rückstoßweglänge des Thorons beim Übergang vom Hydroxyd zu Oxyd, denn dieser beträgt für Nr. 1 und 4 von Tab. 1 27.5% und (in derselben Weise berechnet wie zu Tab. 1) für Nr. 5 und 6 von Tab. 7 31%.

Bei der schonenden Entwässerung unseres $\epsilon-Zn(OH)_2$ findet also tatsächlich eine erheblich geringere „Auflockerung“ des Präparates statt als bei der entsprechenden Entwässerung des $Mg(OH)_2$.

Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der bereits früher mitgeteilten Tatsache, daß bei der schonenden Entwässerung von aus alkalischer Lösung gewonnenem $\epsilon-Zn(OH)_2$ sofort auffallend große Primärteilchen entstehen^{25) 27)}, während sonst bei Entwässerungen von krystallinen Hydroxyden bei möglichst tiefen Temperaturen meist ein recht starker Abfall der Primärteilchengröße erfolgt^{14) 30)}. Denn es ist zu erwarten, daß für die bei der schonenden Entwässerung unseres $\epsilon-Zn(OH)_2$ erhaltenen Präparate mit mehrere tausend Å übersteigenden Primärteilchengrößen die Emaniermethode schon kräftig auf die Primärteilchengröße mit anspricht⁶⁾.

Auch das direkt durch Fällung mit etwas überschüssigem Alkali hergestellte ZnO (vergl. oben) zeigte nach der Emaniermethode eine recht hohe Teilchengröße. Dieses Präparat hatte soviel Radiothor aufgenommen, daß eine Bestimmung des absoluten EmV möglich war. Letzteres betrug 12.8%. Bei einem restlichen Wassergehalt des ZnO von 4.6%, einem „mittleren“ Atomgewicht (A_m) von 38.45 und einer tatsächlichen Dichte (d , vergl. oben) von 4.945 ergibt sich aus der oben bereits verwandten Beziehung für die Rückstoßweglänge des Thorons in diesem Präparat $r = 405 \text{ \AA}$. Hieraus und aus dem EmV von 12.8% berechnet sich eine Kantenlänge der würfelförmig angenommenen Teilchen von 4750 Å und eine molekulare Oberfläche von 218 qm. Dieses Ergebnis stimmt ebenfalls mit früheren Befunden betr. hoher mittlerer Primärteilchengröße eines entsprechend hergestellten Präparates überein²⁷⁾, womit auf anderem Wege nochmals erhärtet ist, daß die früher von uns calorimetrisch gefundenen Erhöhungen des Wärmeinhaltes aktiver Zinkoxyde ihre Ursache nicht in großer Oberflächenentwicklung, sondern in den damals gleichzeitig nachgewiesenen starken Gitterstörungen hatten^{27) 25)}.

Zusammenfassung.

Durch Entwässerung von mit etwas Radiothor indizierten definierten Hydroxyden bei verschiedenen Temperaturen wurden verschieden aktive

²⁹⁾ R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, l. c., S. 2329.

³⁰⁾ vergl. hierzu auch die Beobachtungen über den Zerfall von Krystallen bei allotropen Umwandlungen von R. Tiemeyer, Ztschr. Kristallogr. (A) **97**, 386 [1937].

Präparate von MgO , $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ und ZnO gewonnen. Für diese Präparate wurde das Emaniervermögen (EmV) nach Otto Hahn bestimmt, d. h. der Prozentsatz der sich bildenden Thoriumemanation, der das Präparat verhältnismäßig schnell verlassen kann. Die Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung der verschiedenen Rückstoßweglängen der Thoriumemanation in den Präparaten sowohl miteinander, als auch mit den Ergebnissen früherer röntgenographischer Teilchengrößen-Bestimmungen verglichen, wobei sich folgendes ergab:

1) Auch bei Primärteilchengrößen, die unter der Rückstoßweglänge des Thorons lagen, wurden EmV-Werte gefunden, die $< 100\%$ waren, und zwar z. Tl. sogar $\ll 100\%$. Diese Befunde stehen mit früheren im Einklang, welche eine Beeinflussung des Erweichens der Emanation durch die Packungsdichte feinteiliger Präparate erwiesen. Natürlich kommen hier auch Verwachsungen und feste „Verbackungen“ der Primärteilchen miteinander stark in Frage. Die Methode Otto Hahns liefert also in diesen Fällen Einblicke in die Sekundärstruktur im weitesten Sinne.

2) Bei den bei tieferen Temperaturen gewonnenen Magnesiumoxyden war die Sekundärstruktur stets erheblich „lockerer“ als die des Ausgangsmaterials, aber dabei außerdem um so „lockerer“, je geringer die Teilchengröße des Ausgangsmaterials war. Adsorptive Aufnahme von H_2O und CO_2 durch das aktive MgO erhöhte das EmV („Auflockerung“ der Sekundärstruktur), chemische Bindung von H_2O erniedrigte das EmV. Chemische Bindung von CO_2 an $Mg(OH)_2$ erhöhte das EmV. Das EmV der aktiven MgO -Präparate war um so kleiner, je höher und je länger sie erhitzt worden waren. Auch bei $350\text{--}400^\circ$ machte sich eine Ausdehnung der Erhitzungszeit schon in diesem Sinne bemerklich.

3) Die $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ -Präparate wurden alle bei mäßigen Temperaturen aus einem $\gamma\text{-FeOOH}$ gewonnen, dessen Primärteilchengröße schon unter der Rückstoßweglänge des Thorons lag. Die „Auflockerung“ der Sekundärstruktur der Oxyde gegenüber derjenigen des Ausgangsmaterials war hier nur gering. Mit längerer oder höherer Erhitzung (Temperaturbereich $200\text{--}400^\circ$) machte sich eine mäßige Verdichtung der Sekundärstruktur bemerklich.

4) Die aktiven Zinkoxyde wurden z. Tl. durch Entwässerung von grobkristallinen $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ bei tieferen Temperaturen, z. Tl. durch direkte Fällung aus Lösung hergestellt. Sie zeigten alle nur ein geringes EmV. Bei den durch Entwässerung gewonnenen Präparaten war die Steigerung des EmV gegenüber derjenigen des Ausgangsmaterials nur gering.

Bei den früheren röntgenographischen Untersuchungen wurden für entsprechend gewonnene aktive Zinkoxyde Teilchengrößen gefunden, welche sehr groß waren und weit über der Rückstoßweglänge des Thorons lagen, so daß anzunehmen ist, daß die Emaniermethode hier schon stark auf die Primärteilchengröße anspricht und so die früheren röntgenographischen Ergebnisse bestätigt.

5) Vom $\gamma\text{-Al}_2O_3$ adsorptiv aufgenommenes Wasser bewirkte eine Steigerung des EmV.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung der erforderlichen Elektroskope und des Radiothors.

Stuttgart, im November 1937.