

Tetrahydrocarvon (VIII).

Das Keton wurde aus Carvon durch Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium als Katalysator gewonnen.

Einwirkung des Wasserstoffperoxyds und Aufarbeitung erfolgte wie beim Menthon beschrieben.

β -Isopropyl-acetyl-*n*-valeriansäure (IX), Hauptfraktion 178° bis 182°/15 mm; gelbliche, ölige Flüssigkeit; d_{15} 1.033; n_D 1.458; zeigte keine Aldehydreaktionen; reagierte sofort mit NaOBr-Lösung unter Bildung von Bromoform.

0.530 g neutralisieren 5.6 cem $n/2$ -KOH (Phenolphthalein).

$C_{10}H_{16}O_3$. Äquiv.-Gew. ber. 184, gef. 188.

Das Semicarbazon schied sich nicht aus Methanollösung, wohl aber aus verd. essigsaurer Lösung in undeutlichen Krystallen ab, die bei 150° schmolzen.

Daneben wurde eine noch nicht untersuchte, laugelösliche, bei 140°/15 mm siedende Fraktion erhalten, die vielleicht ein α -Oxyketon, oder ein α -Diketone ist.

204. Robert Fricke und Hans Joachim Bückmann: Weitere Untersuchungen an aktiven Stoffen mit der Emaniermethode Otto Hahns, XXXVIII. Mitteil. über aktive Stoffe*) von R. Fricke und Mitarbeitern.

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

(Eingegangen am 10. Mai 1939.)

In einer früheren Arbeit war u. a. festgestellt worden, daß bei der reversiblen Adsorption von Wasserdampf an aktive, mit Radiothor indizierte Oxyde das Emaniervermögen (EmV) zunahm¹). Die Versuche wurden zunächst mit einem aktiven, bei 240° aus α -FeOOH hergestellten α -Fe₂O₃ wiederholt. Der Luftstrom wurde vor dem Passieren des Präparates mit Wasserdampf, z. B. vom Partialdruck 4.6 mm, beladen. Vor dem Eintritt in den Strömungsaufsatz des Elektroskopes wurde der Luft der Wasserdampf mit trockenem CaCl₂ entzogen. Das EmV stieg in Stunden um >50%. Beim Überleiten von trockener Luft sank nach entsprechender Zeit das EmV wieder auf den ursprünglichen Wert, so daß sich die Versuche vollständig dem früher Geschilderten anschlossen.

Um den Einfluß etwaiger, durch das CaCl₂ nicht zurückgehaltener kleiner Wassermengen auszuschalten, wurde in weiteren Versuchen die Luft zwischen Präparat und Strömungsaufsatz zuerst durch trocknes CaCl₂ und anschließend noch durch P₂O₅ geleitet. Infolge des längeren Luftweges und wohl auch wegen der Adsorption der Emanation an P₂O₅ war das EmV jetzt geringer. Der reversible Anstieg des EmV durch Wasserbehandlung des Präparates betrug aber trotzdem noch 26%.

II) Nach obigen Versuchen wurden nun die Vorgänge bei einer chemischen Bindung von Wasser untersucht, und zwar am Beispiel des durch vorsichtige Entwässerung aus Mg(OH)₂ gewonnenen aktiven MgO²).

*) XXXVII. Mitteil. v. R. Fricke u. W. Dürr (calorimetrische u. röntgenographische Verfolgung des Verlaufes von Reaktionen im festen Zustand), Ztschr. Elektrochem. **45**, 254 [1939]. ¹) R. Mumbrauer, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 20 [1937].

²) R. Fricke u. J. Lücke, Ztschr. Elektrochem. **41**, 174 [1935].

Radiothorhaltiges aktives MgO wurde durch Kochen mit Wasser in Mg(OH)₂ übergeführt³⁾. Nach dem Abzentrifugieren und Trocknen über P₂O₅ (alles unter Ausschluß von CO₂) betrug der Wassergehalt des Präparates 30.54% (theoret. 30.88%) und das EmV 4.8%. Nach 2-stdg. Entwässerung unter einem mit P₂O₅ getrockneten Luftstrom bei Temperaturen bis 350° war der Wassergehalt auf 6.46% gesunken, der Raumtemperaturwert des EmV dagegen auf 59.5% gestiegen⁴⁾.

Nun wurde CO₂-freie Luft über das Präparat geleitet, welche zudem vor dem Präparat eine mit n/5-KOH gefüllte Waschflasche passierte und dadurch einen Wasserdampfpartialdruck von ~20 mm erhielt (zwischen Präparat und Elektroskop wieder Trocknung der Luft mit CaCl₂ und danach P₂O₅). Durch diese Behandlung stieg der Wassergehalt des Präparates in 2 Stdn. auf 21% und das EmV auf 91%.

Diese Steigerung des EmV war aber nur auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen. Denn nach 2-tägigem Stehenlassen im Exsiccator über P₂O₅ war der Wassergehalt zwar nur auf 16.8% gesunken, lag also noch ~10% über dem des Ausgangsoxydes (6.46%), das EmV aber war auf 5.25% gegenüber 59.5% des Ausgangsoxydes gesunken: Die Aufnahme chemisch gebundenen Wassers hatte also das EmV stark verkleinert⁴⁾.

Bei weiterer Bewässerung in der soeben genannten Weise stieg das EmV wieder auf 48.5% und der Wassergehalt auf 23.3%. Nach 2-tägigem Lagern im Exsiccator über P₂O₅ war der Wassergehalt auf 19.5%, das EmV auf 3.1% zurückgegangen.

Die Versuchsreihe wurde an einem aus dem gleichen Hydroxyd hergestellten anderen aktiven MgO in der Weise wiederholt, daß nach dem Bewässern zuerst einige Zeit mit P₂O₅ getrocknete Luft über das Präparat geleitet wurde. Danach kam das Präparat wieder in den Exsiccator. Die Ergebnisse waren ganz entsprechend wie oben. Die einzelnen Daten finden sich in Tafel 1.

Tafel 1.

Vorgang	Zeit	Em V in %	Wassergehalt des Präp.	
Bewässerung mit feuchter Luft	0 Min.	63.6	7.6	
	4 „	77.6		
	10 „	87.0		
	19 „	90.5		
	29 „	92.4		
	45 „	93.7		
Überleiten von trockner Luft	300 „	97.3		
	0 „	97.3		
	30 „	35.6		
	40 „	26.6		
	93 „	22.7		
Lagern im Exsiccator	150 „	21.0		
	12 Stdn.	4.1		22.9
	60 „	3.5		22.4

³⁾ R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, Ztschr. Elektrochem. **42**, 881 [1936].

⁴⁾ Vergl. hierzu auch R. Fricke u. Ch. Feichtner, B. **71**, 131 [1938].

In einem weiteren Versuch wurde ein gleichartig hergestelltes aktives MgO mit einem EmV von 67.5% und einem Wassergehalt von 5.06% in der oben genannten Weise 2 Stdn. bewässert. Das EmV stieg dabei auf 92%, der Wassergehalt auf 28%. Anschließend wurde die Substanz (nach Einschieben des Substanzschiffchens in ein enges Wäggläschen) zwei Tage unter ihrem eigenen Wasserdampfdruck sich selbst überlassen. Der Wassergehalt war danach praktisch unverändert geblieben (27.8%), das EmV aber war auf 4.41% gesunken.

Schließlich wurde noch das Ausgangshydroxyd vom EmV 4.8%, wie oben geschildert, in aktives MgO überführt und dieses 5 Tage, im Vakuum über Wasser stehend, sich selbst überlassen. Es war nach dieser Zeit vollkommen zu $Mg(OH)_2$ rehydratisiert und besaß nur mehr ein EmV von 1.85%.

Alle Versuche zeigen sehr schön, wie bei der Bewässerung des aktiven MgO das Wasser zuerst adsorptiv angelagert wird (Anstieg des EmV) und dann erst aus dem adsorbierten Zustand in den chemisch gebundenen übergeht (Abfall des EmV).

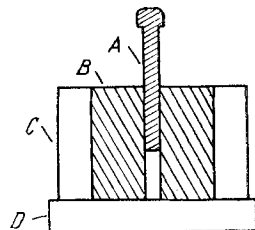
Dabei ist das EmV des durch Rehydratisierung entstandenen $Mg(OH)_2$ stets deutlich kleiner als das EmV des Ausgangshydroxydes. Die Wiederbewässerung von aktivem MgO bei Zimmertemp. hat also danach anscheinend eine Verbackung bzw. Verwachsung der Primärteilchen des $Mg(OH)_2$ zur Folge⁵⁾.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß das EmV des Ausgangshydroxydes durch adsorptive Wasserbehandlung von 4.8% auf 15% anstieg.

Die Frage, warum eine adsorptive Wasserbeladung das EmV erhöht, kann nicht so ohne weiteres beantwortet werden. Hier ist zunächst zu denken an eine Adsorptionsverdrängung der Emanation durch das Wasser in der Weise, daß weniger von der gebildeten Emanation durch Adsorption festgehalten wird⁶⁾. Weiter kommt aber auch in Frage eine Auflockerung der Sekundärteilchen durch das adsorbierte Wasser. Weiter unten (unter IV) geschilderte Versuche deuten darauf hin, daß dieser Einfluß der wesentlichere ist.

III) Frühere qualitative Versuche hatten ergeben, daß das EmV feinteiliger Stoffe von der Packungsdichte abhängt⁷⁾. Wir machten jetzt weitere derartige Versuche, wobei wir die Packungsdichte bestimmten.

Als Material verwandten wir ein mit Radiothor indiziertes aktives $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit einem Wassergehalt von 7.7% und einer mittleren Primärteilchengröße von rund 40 Å⁸⁾. Von diesem Präparat wurde eine abgewogene Menge in einem mit Schmiedeeisen ummantelten Stahlcylinder von 4 mm Innendurchmesser ummantelt nacheinander auf immer kleinere Volumina zusammengedrückt. Der verwandte Preßcylinder ist in Abbild. 1 wiedergegeben.



Abbild. 1.

⁵⁾ Über die Primärteilchengrößen und den Wärmeinhalt von den obigen ähnlich entstandenen $Mg(OH)_2$ -Präparaten vergl. R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, l. c.

⁶⁾ S. Flügge u. K. F. Zimens, Ztschr. physik. Chem. [B] **42**, 179 [1939]; Leslie Cook, Ztschr. physik. Chem. [B] **42**, 221 [1939].

⁷⁾ R. Fricke u. O. Glemser, Ztschr. physik. Chem. [B] **36**, 27 [1937].

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

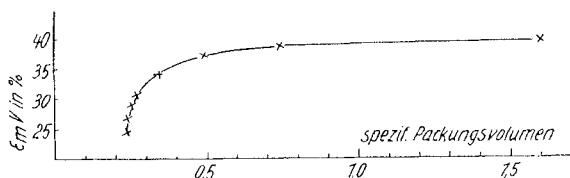
A: Saugend im Cylinder laufender Preßstempel aus legiertem Stahl; B: Stahlcylinder; C: schmiedeeiserner Mantel; D: polierte Unterlegeplatte aus Stahl. Vermitteltst zweier, in der Abbild. nicht mitgezeichneter, durch den schmiedeeisernen Mantel und die Unterlegeplatte hindurch laufender Schraubstangen konnte die Presse auf der Unterlegeplatte befestigt werden. Auch der Preßcylinder war auf der unteren Seite poliirt.

Die Preßzeit betrug je etwa 5 Min. Die Ergebnisse finden sich in Tafel 2.

Tafel 2.

Angewandter Druck in kg/qcm	Spezif. Packungsvolum.	Em V in %	„Mittlerer Zwischenraum“ zwischen 2 Primärteilchen Å
0	—	39.5	—
<100	1.20	39.5	56.9
<100	0.74 ₃	38.2 ₅	36.7
1890	0.48 ₃	37.4	21.5
3800	0.42 ₁	34.8	16.8
6300	0.34 ₅	34.1 ₅	10.4
10000	0.28 ₇	30.8	4.5
12500	0.26 ₀	30.5	2.24
	0.25 ₃	30.0	1.48
15 25000	0.25 ₀	29.2	1.18
	0.25 ₀	28.9 ₅	1.18
	0.24 ₅	26.8 ₅	0.64
34000	0.24 ₃	24.4	0.42

Der Zusammenhang zwischen dem spezifischen Packungsvolumen und dem EmV ist weiter in Abbild. 2 graphisch dargestellt.



Abbild. 2. Die Dichte der Substanz beträgt 4.18, das spezif. Volumen 0.2392.

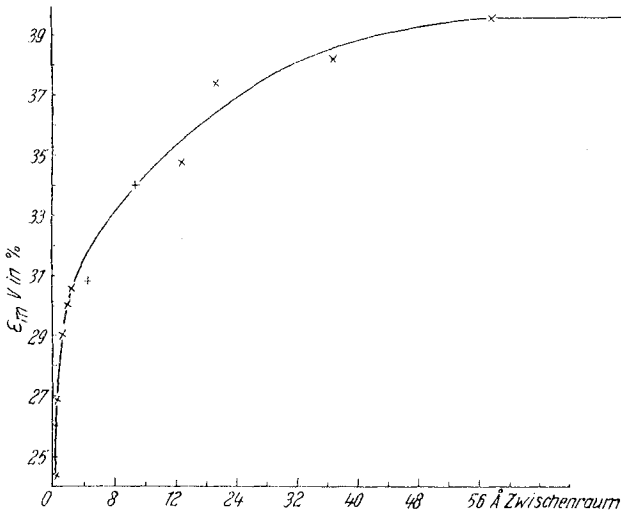
Man ersieht daraus ein Abnehmen des EmV mit zunehmender Packungsdichte, welches bei hohen Pressungsgraden sehr stark wird⁹⁾. Der steilste Abfall des EmV liegt in der Nähe des normalen spezifischen Volumens des zu untersuchenden Materials. Denn nach dem Wassergehalt des verwandten γ -Fe₂O₃ interpoliert sich für dieses (zwischen wasserfreiem γ -Fe₂O₃ und γ -FeOOH) eine Dichte von 4.18 und damit ein spezifisches Volumen von 0.239.

Aus den spezifischen Packungsvolumina wurden nun die mittlerer Abstände zwischen den Einzelteilchen unter folgenden Voraussetzungen be

⁹⁾ Entsprechende Beobachtungen wurden einige Zeit nach Fertigstellung unse Versuchsreihe von Flüge u. Zimens veröffentlicht (l. c.).

rechnet: 1) Alle Teilchen sind würfelförmig und haben die röntgenographisch bestimmte mittlere Primärteilchengröße von $\sim 40 \text{ \AA}$. 2) Es herrscht eine einfache Würfelpackung.

Die so errechneten mittleren Zwischenräume sind in Tafel 2 ganz rechts angegeben. Ihr Zusammenhang mit dem EmV ist in Abbild. 3 dargestellt.



Abbild. 3.

Wenn man bedenkt, daß die Rückstoßweglänge des Thorons in Luft in der Größenordnung von 10^6 \AA liegt, so wundert man sich, daß erst so hohe Pressungsgrade bzw. so geringe Teilchenabstände von größerem Einfluß auf das EmV sein sollen. Eine sehr nahe liegende Erklärung hierfür geben Flüge und Zimens⁶⁾, indem sie darauf hinweisen, daß die Zwischenräume nie ganz frei von irgendwelchen festen oder flüssigen Substanzen sein werden, so daß die Rückstoßweglänge dort bestimmt ganz erheblich kleiner ist als in Luft.

Es sei aber zu den in Tafel 2 und Abbild. 3 angegebenen mittleren Zwischenräumen darauf hingewiesen, daß diese alle zu klein sein müssen, weil die Primärteilchen zu Sekundärteilchen verwachsen sind, so daß es für unsere Betrachtungen eigentlich auf die natürlich größeren Abstände dieser größeren Sekundärteilchen (vergl. unten) ankommt. Außerdem ist zu bedenken, daß in den Abständen auch noch starke Streuungen nach beiden Seiten vorhanden sein müssen. Bei den kleineren spezifischen Packungsvolumina werden viele Sekundärteilchen ohne Zwischenraum aneinanderliegen und dafür andere Zwischenräume vorhanden sein, die erheblich größer sind als die durchschnittlichen. Zwischenräume $< 4 \text{ \AA}$ werden für die Emanation nicht mehr durchlässig sein.

Wenn man von sehr feinteiligen zu gröberteiligen Präparaten übergeht, werden bei gleicher Packungsdichte auch die Zwischenräume größer. Es also zu erwarten, daß der „Packungseffekt“ auf das EmV dann erst bei höheren Packungsdichten bzw. Pressungsgraden merklich wird als bei geringerer Teilchengröße. Fricke und Gleuser⁷⁾ fanden dementsprechend

nach Behandlung mit gleichen Drucken bei einem α -FeOOH kleinere Effekte als bei einem daraus hergestellten aktiven α -Fe₂O₃, weil ersteres höhere Teilchengröße besaß⁸⁾. Auch jetzt erhielten wir mit einem grobteiligeren Präparat von α -FeOOH viel geringere Effekte.

IV) Es wurde nun der Einfluß adsorptiver Wasserbeladungen auf das EmV unseres γ -Fe₂O₃-Präparates im ungepreßten und gepreßten Zustande untersucht. Die Methodik war die gleiche wie die unter II) geschilderte (~ 20 mm Hg H₂O-Partialdruck). Hinterher wurde den Präparaten unter strömender, mit P₂O₅ getrockneter kalter Luft oder im Exsiccator das adsorbierte Wasser wieder entzogen und anschließend erneut das EmV bestimmt. Die Resultate finden sich in Tafel 3.

Tafel 3.

Spezif. Packungs- volumen des Präparates	EmV in %			H ₂ O-Adsorption nach d. Bewässerung in % der Einwaage
	vor Bewässerung	nach Bewässerung (2 Stdn.)	nach Wieder- Entwässerg.	
>1.2 (ungepreßt) ..	39.1	50.5	—	20.2
0.250	27.7	17.4	23.3	6.5
0.243	26.25	14.7	20.9	6.4

Wie man aus Tafel 3 ersieht, bewirkt die Wasseraufnahme bei den stark gepreßten Präparaten kein Ansteigen, sondern ein Absinken des EmV. Dies spricht dafür, daß in diesen festen Preßkörpern das adsorbierte Wasser die Primärteilchen nicht mehr auseinanderzudrängen und somit keine Auflockerung der Sekundärteilchen mehr zu bewirken vermag, so daß der Einfluß der Verkleinerung der Rückstoßreichweite (Thoron in H₂O ~ 950 Å) und der Diffusionsgeschwindigkeit in dem eingedrungenen Wasser gegenüber den betr. Größen in der vorher vorhandenen Luft überwiegt.

Das geringe Porenvolumen der Preßkörper zeigt sich in ihrer gegenüber den ungepreßten Präparaten stark verringerten Wasseraufnahme (Tafel 3). Die Enge der Poren geht daraus hervor, daß es nach dem EmV-Befund nicht gelang, das ganze adsorptiv aufgenommene Wasser bei Zimmertemp. durch Trocknung zu entfernen. Offenbar spielen für das Entweichen der Emanation gerade auch die engen Capillaren eine sehr wesentliche Rolle.

Röntgenaufnahmen der ungepreßten und der stark gepreßten Präparate im bewässerten und wasserfreien Zustand zeigten keine erkennbaren Unterschiede in Linienbreite und Intensität.

V) In einer vor kurzem erschienenen interessanten Arbeit zeigen E. Cremer und S. Flügge¹⁰⁾, daß die Adsorptionsaktivität von Neodymoxyd gegenüber Äthylalkohol unterhalb dessen kritischer Temperatur erhöht wird, wenn man das Oxyd vorher auf höhere Temperaturen erhitzt und von diesen auf Zimmertemperatur abschreckt. Die Adsorptionsfähigkeit stieg mit der Temperatur der Vorerhitzung. Cremer und Flügge erklären dies in ganz bestimmter Weise, nämlich durch ein dem Verdampfungsgleichgewicht entsprechendes Entstehen von Atomlöchern in der Oberfläche der heißen Oxyd

¹⁰⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] 41, 453 [1939].

Diese Atomlöcher sollen beim Abschrecken erhalten bleiben. Cremer und Plügge finden gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Wir versuchten festzustellen, ob sich bei abgeschreckten Oxyden mit der Emaniermethode Otto Hahns Besonderheiten feststellen ließen. Das war tatsächlich der Fall: Radiothorhaltiges aktives CuO¹¹⁾ wurde durch 1-stdg. Erhitzen auf 900° „totgeglüht“. Ein kleinerer Teil des Präparates wurde auf 0° abgeschreckt, ein größerer Teil langsam im Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt. Von letzterem wurden weiter je 2 Portionen 1 Stde. auf 600, 700 und 800° erhitzt. Anschließend wurde immer die eine von den beiden Portionen durch Eintauchen des betreffenden Pt-Tiegels in Eiswasser schnell auf 0° abgekühlt, die andere langsam im Ofen erkalten gelassen.

In einer weiteren Untersuchungsreihe wurde das aktive CuO ohne Vorheizung auf 900° direkt auf 700° bzw. 600° erhitzt, und zwar jeweils einmal mit nachherigem schnellen Abschrecken auf 0° und ein anderes Mal mit nachherigem langsamem Abkühlen.

Anschließend wurde von allen Präparaten das EmV bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tafel 4.

Tafel 4.

Nr.	Vorerhitzungstemperatur	EmV des	
		abgeschreckten	langsam erkalteten
		Präparates	
		%	%
1	900°	2.3	2.4
2	1) angelassen auf 800°	2.8	3.0
3	1) angelassen auf 700°	2.4	2.9
4	1) angelassen auf 600°	2.3	2.4
5	700°	3.2	3.5
6	600°	8.0	8.2

Wie man aus Tafel 4 ersieht, zeigen die abgeschreckten Präparate alle ein etwas geringeres EmV, als die langsam abgekühlten. Dies war nicht verwunderlich, weil die abgeschreckten Pulver stets deutlich verbacken, also damit fester gepackt waren (vergl. Tafel 2). Sie wurden vor der Untersuchung nur ganz vorsichtig etwas mit dem Spatel zerteilt.

Wurde nun über die verschiedenen Präparate wasserdampfhaltige (~20 mm) Luft geleitet, so stieg das EmV der abgeschreckten Präparate deutlich stärker an, als das EmV der nicht abgeschreckten. Einige diesbzügl. Versuche finden sich in Tafel 5.

Der Befund spricht für eine größere Adsorptionsfähigkeit der abgeschreckten Präparate, die nach dem EmV-Befund an den unbewässerten Präparaten und nach der oben geschilderten Verbackung der abgeschreckten Präparate sicher zum Teil ihre Ursache in der Sekundärstruktur hat.

Auf Röntgenaufnahmen fanden wir keine Unterschiede zwischen den abgeschreckten und den langsam abgekühlten Präparaten.

VI) Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die in einer früheren Arbeit mitgeteilte Steigerung des EmV von aktivem MgO durch Behandeln

¹¹⁾ Dargestellt nach R. Fricke, E. Gwinner u. Ch. Feichtner, B. 71, 1744 [1938].

Tafel 5.

Glüh-temperatur und -zeit	EmV vor der Bewässerung des		EmV nach der Bewässerung des	
	abgeschreckten	langsam erkalt.	abgeschreckten	langsam erkalt.
	Präparates		Präparates	
	%	%	%	%
700° 1 Stde.	12.7	12.8	13.2 ₅	12.9
765° 1 Stde.	10.4	10.8	12.5	11.3
600° 1 Stde. (auf 900° vorerhitzt gewesen)	2.3	2.4	3.3	3.0

mit trockenem CO₂¹²⁾ nicht reell ist. Wie eine Nachprüfung ergab, entsprechen die beobachteten Steigerungen des EmV recht genau dem, was man erwarten muß, wenn man das Trägergas N₂ durch CO₂ ersetzt. Unberührt davon bleibt aber die an der gleichen Stelle mitgeteilte Steigerung des EmV von Mg(OH)₂ beim Lagern an der Luft.

Zusammenfassung.

1) Es wurden frühere Befunde von R. Mumbrauer betreffend die Zunahme des EmV von aktiven Stoffen durch Wasseradsorption nachgeprüft und erneut bestätigt. Als Erklärung wird eine Auflockerung der Sekundärstruktur angenommen.

2) Versuche betreffend die Rehydratisierung von aktivem MgO zeigten, wie das Wasser zuerst adsorptiv und erst danach chemisch gebunden wird. Dem ersten Vorgang entsprach ein Ansteigen, dem zweiten ein Abfallen des EmV.

3) Im Anschluß an frühere qualitative Versuche wurde für ein feinteiliges γ -Fe₂O₃ die Abnahme des EmV mit der Packungsdichte bis zu sehr hohen Pressungsgraden verfolgt.

4) Belud man sehr stark gepreßte Pastillchen des γ -Fe₂O₃ adsorptiv mit Wasser, so beobachtete man im Gegensatz zum ungepreßten Material kein Ansteigen, sondern eine Abnahme des EmV. Eine Erklärung der Erscheinung wird darin gesehen, daß in diesen steinharten Pastillen das adsorptiv aufgenommene Wasser keine Auflockerung der Sekundärstruktur mehr bewirken kann, sondern sich nur an Stelle der Luft in den noch vorhandenen engen Capillaren festsetzt. Die stark gepreßten Proben nehmen dementsprechend viel weniger Wasser auf und halten es adsorptiv viel fester als die ungepreßten Proben.

5) Von höheren Glüh-temperaturen auf Zimmertemp. abgeschrecktes CuO zeigte gegenüber langsam abgekühltem eine makroskopisch schon feststellbare Verbackung und ein etwas kleineres EmV. Bei der adsorptiven Wasserbeladung aber stieg sein EmV entsprechend stärkerer Adsorption höher an, als das EmV des langsam abgekühlten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Ermöglichung der Durchführung unserer Untersuchungen durch Überlassung von Apparaten und von Radiothor.

Stuttgart, den 30. April 1939.

¹²⁾ R. Fricke u. Ch. Feichtner, B. 71, 137 u. 138 [1938].