

Parachor: $\gamma = 30.4$ (dyn/cm). Gef. P = 338. Ber. für Sieben-Ring P = 338.8.
0.1684 g Sbst.: 0.4153 g CO₂, 0.1476 g H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.6, H 9.8. Gef. C 67.26, H 9.8.

Alkohol C₈H₁₄O.

Sdp._{0.2} 53°, d_4^{20} 0.9377, n_D^{20} 1.475.

Ber. für C₈H₁₄O M_D 37.95, gef. 37.83.

0.0838 g Sbst. in 17.46 g Benzol, $\Delta = 0.179^0$ (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 134.0. —
0.1564 g Sbst. in 17.46 g Benzol, $\Delta = 0.326^0$ (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 137.3. — 0.2195 g
Sbst. in 17.46 g Benzol, $\Delta = 0.450^0$ (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 139.6.

Mol.-Gew. ber. für C₈H₁₄O 126, gef. durch Extrapolation 129.

Parachor: $\gamma = 31.06$ (dyn/cm). Gef. P = 317.2. Ber. für Sieben-Ring P = 318.8.
0.5815 g Sbst. verbr. 0.831 g Br.

C₈H₁₄O. Ber. (f. 1 Doppelbdg.) 0.7376 g Br, gef. 112.6 % d. Theorie.

0.1810 g Sbst. entw. mit CH₃MgJ 43.79 ccm CH₄ (0°, 760 mm Hg).

C₈H₁₄O. Ber. (f. 1 OH-Gruppe) 32.3 ccm CH₄ (0°, 760 mm Hg), gef. 136 % d. Theorie.
Aus Peroxydfraktionen Sdp._{0.1} über 50°.

Alkohol C₉H₁₆O.

Sdp._{0.2} 60—65°, d_4^{20} 0.9601, n_D^{20} 1.4795.

Ber. für C₉H₁₆O M_D 42.5, gef. 41.4.

0.1202 g Sbst. in 14.2 g Benzol, $\Delta = 0.278^0$ (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 152.0. —
0.1902 g Sbst. in 14.2 g Benzol, $\Delta = 0.427^0$ (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 156.8. — 0.2630 g
Sbst. in 14.2 g Benzol, $\Delta = 0.575^0$ (kryoskop.), Mol.-Gew. gef. 161.0.

Mol.-Gew. ber. für C₉H₁₆O 140, gef. durch Extrapolation 141.

262. Robert Fricke und Heinz Deifel: Über die chemische Spezifität verschieden energiereicher Formen ein und derselben Krystallart, II. Mittel.: γ -Al₂O₃ *).

[Aus d. Laborat. für Anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 18. Juli 1939.)

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß verschieden energiereiche Formen von α -Fe₂O₃, welche durch Entwässern von α -FeOOH bei verschiedenen Temperaturen gewonnen waren, insofern verschiedene chemische Eigenschaften zeigten, als das Verhältnis der aus einer Lösung von tertiärem Kaliumphosphat adsorbierten Mengen Kalium zu den jeweils aus der gleichen Lösung adsorbierten Mengen Phosphorsäure mit steigendem Wärmeinhalt der adsorbierenden Präparate stark zunahm, ohne daß dieser Zunahme stärkere Unterschiede des p_H der (gut puffernden) Lösungen entsprachen¹). Die Unterschiede im Wärmeinhalt der Oxydpräparate beruhten in der Hauptsache auf verschieden stark ausgebildeten unregelmäßigen Gitterstörungen²).

Es war nun von Interesse, ganz analog auch einmal ein Oxyd zu untersuchen, von dem verschieden energiereiche Formen herstellbar waren, die sich hauptsächlich durch ihre Teilchengröße unterschieden. Wir wählten das γ -Al₂O₃³).

*) Zugleich XXXIX. Mittel. v. R. Fricke u. Mitarbb. über aktive Stoffe; XXXVIII. Mittel. v. R. Fricke u. H. J. Bückmann (Untersuchung aktiver Stoffe mit der Emaniermethode Otto Hahns), B. 72, 1199 [1939].

¹) R. Fricke, F. Blaschke u. C. Schmitt, B. 71, 1738 [1938].

²) R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. Elektrochem. 40, 630 [1934].

³) R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, B. 70, 2318 [1937].

Die Präparate.

Das Ausgangshydroxyd: Eine siedende Lösung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Merck, garantiert rein) wurde unter Umrühren tropfenweise mit einem Überschuß von konz. NH_3 -Lösung versetzt. Die Fällung wurde zuerst 2-mal mit kaltem Wasser dekantiert und anschließend 10-mal in einer Trommelzentrifuge aus V2A-Stahl mit kaltem Wasser ausgewaschen. Danach war in der Substanz mit der „Ringprobe“ Nitrat gerade eben noch nachweisbar. Trotzdem wurde nicht weiter ausgewaschen, da das noch vorhandene NH_4NO_3 sich bei den für die Herstellung der Oxyde später angewandten höheren Temperaturen doch zersetzen mußte. Es wurden nur Glasgefäße aus Jenaer Geräteglas verwandt.

Das Hydroxyd wurde 4 Tage bei 50° getrocknet und anschließend in einer Achatreibschale fein zerrieben. Es lieferte die Röntgeninterferenzen des Böhmit⁴⁾, hatte aber noch einen Wassergehalt von 38.55%.

Die Oxyde: Aus dem Hydroxyd wurden durch Entwässern folgende Sorten von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hergestellt:

- 1) „Oxyd“ I: bei 300° gegenüber kaltem P_2O_5 unter 20 mm Druck in 4 Stdn.; restlicher Glühverlust (1050°) 14.7 %.
- 2) Oxyd II: an der Luft im Platintiegel bei 500° in 2 Stdn.; restlicher Glühverlust 4.55 %.
- 3) Oxyd III: ebenso bei 600° in 2 Stdn.; restlicher Glühverlust 0.84 %.
- 4) Oxyd IV: ebenso bei 800° in 6 Stdn.; restlicher Glühverlust 0.46 %.

Die Präparate wurden noch heiß in gut vorgetrocknete, ebenfalls noch heiße Steilbrustfläschchen aus Jenaer Geräteglas gegeben. Aufbewahrung der Präparatfläschchen in einem Exsiccator über P_2O_5 .

Die Adsorptionslösungen.

Zur Bereitung der Adsorptionslösungen wurde zunächst eine 1-n. ($\frac{1}{3}$ -m.) K_2HPO_4 -Lösung (K_2HPO_4 pro analysi Merck) bereitet. In dieser wurde PO_4 als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Kalium als Dipikrylaminat (vergl. unten) bestimmt. Der Gehalt der Ausgangslösung in 1000 ccm betrug (Mittel aus je 5 gut übereinstimmenden Analysen): K: 25.80 g, HPO_4 : 32.06 g.

Aus dieser Lösung wurden die eigentlichen Adsorptionslösungen durch Verdünnen auf das 5-, 10-, bzw. 20-fache hergestellt. Es enthielten (K-Werte nochmals analytisch kontrolliert) in je 2 ccm:

Lösung 1)	K: 0.01032 g,	HPO_4 : 0.01282 g,
Lösung 2)	K: 0.00516 g,	HPO_4 : 0.00641 g,
Lösung 3)	K: 0.00258 g,	HPO_4 : 0.003206 g.

Die Adsorptionsversuche.

Je 2.5 g des betr. Präparates wurden mit 25 ccm der betr. Lösung in einer Glasstöpselflasche („Steilbrustflasche“) aus Jenaer Geräteglas verschiedene Zeiten auf der Maschine geschüttelt. Bei Variation der Schüttelzeiten zwischen 1 und 24 Stdn. zeigte sich, daß nach 6 Stdn. das Adsorptionsgleichgewicht stets erreicht war.

⁴⁾ Vergl. z. B. Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate, Leipzig 1937, S. 59 usw.

Nach dem Schütteln wurde in den gleichen Gefäßen $\frac{1}{2}$ Stde. zentrifugiert (3500 Upm). Nach weiteren 20 Min. wurde die überstehende Flüssigkeit soweit wie möglich in ein mit Schliffstopfen versehenes Fläschchen aus Jenaer Geräteglas abgehebert und dort bis zur Analyse aufbewahrt.

Alle Fläschchen waren vor der Verwendung mit heißer Chromschwefelsäure gereinigt worden.

Die Analysenmethoden.

Das Kalium bestimmten wir diesmal als Salz des Dipikrylamins. Die von Winkel und Maas vorgeschlagene Methode⁵⁾ ließ sich auf Halbmikro umstellen, so daß zur Analyse je 2 ccm ausreichten.

Als Reagens wurde eine $\sim n/2$ -Li-Dipikrylaminat-Lösung verwandt. Zu deren Herstellung erwärmten wir Dipikrylamin (Merck, zur Analyse) mit einem 2-proz. Überschuß von Li_2CO_3 und der passenden Menge Wasser etwa 4 Stdn. auf dem Wasserbad. 24 Stdn. später wurde vom Ungelösten abfiltriert.

Als Waschflüssigkeiten dienten:

1) eine 40-fache Verdünnung der soeben genannten Li-Dipikrylaminat-Lösung. Als Verdünnungsmittel wurde mit verd. Natronlauge gegen Phenolphthalein „neutralisiertes“ Wasser verwandt.

2) Wie eben genannt „neutralisiertes“ Wasser.

Zur Ausführung der Bestimmung wurden 2 ccm der Kaliumsalzlösung, deren Konzentration an K hier möglichst nicht über $n/5$ sein durfte, in einen tarierten Tiegel gegeben und zunächst auch mit Natronlauge gegen Phenolphthalein „neutralisiert“. Anschließend wurde mit einem etwa 25-proz. Überschuß der Reagenslösung unter Umrühren langsam gefällt⁶⁾, darauf der Tiegel 20 Min. in Eiswasser gekühlt und dann mit einem tarierten Saugstäbchen G 4 (Schott & Gen.) abgesaugt. Gewaschen wurde zuerst 2-mal mit je 2 ccm der oben genannten Waschflüssigkeit¹⁾ und 1-mal mit 2 ccm „neutralisierten“ Wassers. Die Waschflüssigkeiten müssen ebenfalls eisgekühlt sein.

Der Niederschlag wurde 1 Stde. bei 100° getrocknet (oberhalb 120° begann die Zersetzung) und nach Pregl auf der Mikrowaage gewogen. Der Umrechnungsfaktor auf K betrug 0.0819.

Die Methode lieferte so trotz der Gegenwart von Phosphorsäure⁷⁾ brauchbare Werte. Ein Vergleich mit der früher verwandten umständlicheren Bestimmung des Kaliums als Hexanitritokobaltiat⁸⁾ ergab folgende Werte:

⁵⁾ A. Winkel u. H. Maas, *Angew. Chem.* **49**, 827 [1936]; vergl. auch die nach Fertigstellung unserer oben beschriebenen Untersuchung erschienene Arbeit von R. Dworzak u. H. Balczko, *Mikrochemie* **24**, 322 [1939] sowie N. S. Poluektoff, *Mikrochemie* **14**, 265 [1934].

⁶⁾ Bei Fällung auf einen Guß fällt das Salz hellorange aus, bei langsamer Fällung (tropfenweise Zugabe des Reagens) dunkelrotviolett. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100–120° wandelt sich die hellorange Fällung in die dunkelrote um. Röntgenaufnahmen zeigten, daß zwei verschiedene Krystallarten vorliegen.

⁷⁾ Statt des Li- hätte man hier natürlich noch besser das Na-Salz des Dipikrylamins verwandt. Vorschrift bei Winkel u. Maas, l. c.

⁸⁾ R. Fricke, F. Blaschke u. C. Schmitt, *B.* **71**, 1731 [1938].

Bestimmung des K in 2 ccm einer etwa $n/10$ - K_2HPO_4 -Lösung

als Nitritokobaltiat	als Dipikrylaminat
0.00522 g	0.00519 g
0.00522 g	0.00522 g
	0.005215 g.

Die Bestimmung der Phosphorsäure wurde wie früher vorgenommen⁸⁾.

Die Ergebnisse.

In Tafel 1 sind die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen wiedergegeben:

Tafel 1.

Verwandtes Oxyd	Verwandte Adsorptionslösung	Pro 2 ccm Lösung adsorbierte Millimole $\times 10^2$		Adsorbiertes K/ HPO_4	pH der Gleichgewichtslösung
		K	HPO_4		
„Oxyd“ I (300°)	1)	5.24	3.33	1.57	6.9
Oxyd II (500°)	1)	11.80	8.39	1.41	8.4
	2)	7.68	5.81	1.32	8.0
	3)	4.58	—	—	6.7
Oxyd III (600°)	1)	10.78	6.87	1.57	8.2
	2)	7.34	4.84	1.52	7.7
	3)	4.525	2.98	1.52	7.0
Oxyd IV (800°)	1)	8.24	4.81	1.71	8.5
	2)	5.40	2.82	1.90	7.8
	3)	3.53	1.875	1.88	7.2

Man ersieht aus der Tafel, daß bei den Oxyden II—IV das Verhältnis des adsorbierten Kaliums zur adsorbierten Phosphorsäure in Richtung fallenden Wärmehaltes bzw. zunehmender Teilchengröße (II—IV)³⁾ deutlich zunimmt. Das Oxyd wird also in der gleichen Richtung weniger basisch bzw. stärker sauer. Die Änderung chemischer Eigenschaften mit dem Wärmehalt der Präparate geht also hier beim γ - Al_2O_3 im umgekehrten Sinne vor sich wie früher beim α - Fe_2O_3 ⁹⁾.

Man könnte nun wieder auf die Vermutung kommen, daß der Gang der Adsorptionsquotienten nicht mit der verschiedenen Aktivität der Oxyde, sondern mit deren verschiedenem Entwässerungsgrad bzw. Wassergehalt zusammenhinge, wie wir es früher auch bei den α -EisenIII-oxyden zu diskutieren hatten⁹⁾.

Ganz abgesehen davon, daß die Oxyde III und IV sich im Wassergehalt nur sehr wenig, in den Adsorptionsquotienten aber stark voneinander unterscheiden und daß außerdem für die Adsorption die Oberflächen maßgebend sind, während das restliche Wasser der durch Entwässerung von Hydroxyd erhaltenen Oxyde hauptsächlich im Innern der Einzelteilchen sitzen wird, sind für diese Frage vor allem die Befunde an „Oxyd“ I aufschlußreich.

Dieses entsprach in seinem Wassergehalt noch praktisch dem Böhmit ($AlOOH$, theoret. 15.02%), dessen Röntgeninterferenzen es auch noch lieferte.

⁹⁾ R. Fricke, F. Blaschke u. C. Schmitt, B. 71, 1738 [1938].

Es war also in der Hauptsache als Hydroxyd anzusehen. Es zeigte bei den Adsorptionsversuchen die Erscheinung der Quellung (Wassersorption), welche die gefundenen absoluten adsorbierten Mengen verfälschte (verkleinerte). Die Quellung war, wie zu erwarten, um so weniger ausgesprochen, je höher die Konzentration der Adsorptionslösung war.

Der mit „Oxyd“ I und Lösung 1 erhaltene Adsorptionsquotient 1.57 liegt nun aber über dem bei Oxyd II gefundenen (bei dem zu Oxyd III gehörigen) Quotienten, während er bei einem Gang des Quotienten mit dem Wassergehalt unterhalb des zu Oxyd II gehörigen Quotienten liegen müßte.

Es ist deshalb auch für die Ergebnisse dieser Arbeit nicht daran zu zweifeln, daß die bei den Präparaten II—IV gefundenen Unterschiede der Adsorptionsquotienten K/HPO_4 auf Unterschieden der betr. Oxyde selbst beruhen, welche nach unseren früheren Untersuchungen im wesentlichen in Teilchengrößendifferenzen im sehr feinteiligen Gebiet bestehen³⁾.

Obige Überlegung zeigt weiter, daß auch die höhere Rehydratisierungsfähigkeit der aktiven Oxyde den beobachteten Gang des Adsorptionsquotienten nicht erklären kann, wenn man etwa annimmt, daß die Rehydratisierung einfach zur Bildung eines böhmitätähnlichen Hydroxydes auf der Oberfläche der Oxydteilchen führt.

Die in Tafel 1 angeführten Ergebnisse sind nach Schüttelzeiten von je 6 Stdn. erhalten. Es wurden auch Versuche mit 12 und 24 Stdn. Schüttelzeit durchgeführt, welche die gleichen adsorbierten Mengen ergaben, so daß auf ihre Wiedergabe hier verzichtet werden kann.

Weiter wurden, um einen möglichen Einfluß des Glases auf die Versuche festzustellen, noch Schüttelversuche in einem Rohr aus Feinsilber gemacht. Auch hier wurden nach genügender Schüttelzeit dieselben Ergebnisse erhalten wie in den Glasgefäßen.

In der letzten Vertikale von Tafel 1 stehen die p_{H+} -Werte der Gleichgewichtslösungen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die aus Tafel 1 zu entnehmenden, an Oxyd II—IV adsorbierten absoluten Mengen sich in ihrem Gang ganz gut den früher aus den mittleren Primärteilchengrößen unter vereinfachten Bedingungen berechneten molekularen Oberflächen³⁾ anpassen.

Zusammenfassung.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sorten mit verschiedenen Primärteilchengrößen adsorbierten K und PO_4 aus den gleichen K_2HPO_4 -Lösungen in verschiedenen molaren Verhältnissen, und zwar derart, daß mit zunehmender Primärteilchengröße die adsorbierte Menge Kalium im Verhältnis zur adsorbierten Menge Phosphorsäure stieg, der saure Charakter des Adsorbens also im Verhältnis zum alkalischen zunahm.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Überlassung wertvoller Apparate zu danken.