

Pläne von diesem Ausmaß ohne eine solche kaum durchführbar sind; Deutschland ist noch kein einheitliches Wirtschaftsgebiet, in dem auf diese Weise Ziele verwirklicht werden könnten. Noch ist aber auch die Chemie nicht soweit, zum Wohle der breiten Masse des deutschen Volkes Entscheidendes zu tun, soviel Nützliches Glaubers Programm im einzelnen auch enthält. Er sieht zwar die Zeit kommen, da Bauern und Handwerker ihre Arbeit liegen lassen werden, um mit Hilfe seiner Anweisungen ihr Brot zu verdienen, aber man darf es wohl als charakteristisch bezeichnen, daß gerade diese Voraussage an die vermeintliche Möglichkeit der Umwandlung der unedlen Metalle in Silber und Gold

anknüpft, und nicht an die nach unserem Urteil wertvollen Gedanken des Werkes.

Das Programm Glaubers ist ein tastender Versuch aus den Zeiten des Beginns der wissenschaftlichen Chemie. Man ahnt schon die großen Möglichkeiten, aber der Versuch ihrer Verwirklichung leidet noch unter der Herrschaft alchimistischer Ideen und einer mangelnden Reife der theoretischen Erkenntnisse. Namentlich erweist sich das Fehlen einer richtigen Vorstellung vom Wesen des chemischen Elements als ein Hemmnis, das der Deutung und Ordnung der Fülle der damals schon bekannten Tatsachen und damit auch ihrer technischen Auswertung im Wege steht.

[A. 112.]

## Diffusionsverhalten und Porenstruktur des Eisenoxys

Von Dr. G. GRAUE und Dr. N. RIEHL

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, und dem wissenschaftlichen Laboratorium der Auergesellschaft, Berlin

Eingeg. 29. Dezember 1938

Eisenoxyd in reinem und gemischtem Zustand ist ein wichtiger und leistungsfähiger Katalysator, dessen Wirksamkeit wesentlich von der Art seiner Herstellung abhängt. Worin die Gründe für diese oft sehr verschiedene Wirksamkeit liegen, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden.

Es liegt nahe, sie mit der Größe der Oberfläche in Verbindung zu setzen, denn die Oberfläche ist der auch energetisch ausgezeichnete Ort, der die Beziehungen zur Umwelt regelt. Untersuchungen in dieser Richtung wurden von verschiedenen Autoren<sup>1)</sup> durchgeführt. Sie ergaben, daß meist eine sehr große Oberfläche vorliegt, doch konnte keine klare Beziehung zwischen ihrer Größe und ihrer Wirksamkeit festgestellt werden.

Als sicherste Methode zur Bestimmung der Größe sehr kleiner Teilchen, wie sie bei den Oxyden vorliegen, und ihrer Oberfläche gilt die röntgenographische Vermessung. Fricke und Mumbrauer<sup>2)</sup> wiesen aber bereits vor einiger Zeit darauf hin, daß die röntgenographisch ausmeßbare Oberfläche oft mit der wirklich zugänglichen nicht identisch ist. Die Kristallite müssen also in diesem Falle eine „Sekundärstruktur“ haben, die dazu führt, daß neben der röntgenographisch erfaßbaren auch noch eine „innere“ Oberfläche auftreten kann. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob beim aktiven Eisenoxyd eine solche Sekundärstruktur vorliegt und welcher Art diese ist.

Im Zusammenhang mit Überlegungen über die Aktivierung der Phosphore<sup>3)</sup> haben wir vor einiger Zeit Untersuchungen am Zinksulfid<sup>4)</sup> durchgeführt. Diese ergaben, daß die Diffusion von Gas- und Metall-Atomen im kristallinen Zinksulfid dadurch erfolgen kann, daß innerhalb des „intakten“ Gitters bestimmte Stellen unbesetzt bleiben, die aneinander grenzen. In den so vorgezeichneten „atomaren Kanälen“ sind bei relativ niedrigen Temperaturen schnell verlaufende Diffusionsvorgänge möglich.

Aus kristallographischen Untersuchungen ist bekannt, daß  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  das gleiche Gitter vom Spinelltyp besitzt wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ein wesentlicher Unterschied besteht aber insofern, als ein Teil der im  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gitter von Eisenatomen besetzten

Stellen unbesetzt bleibt. Es sind also, auch wenn das Gitter einwandfrei intakt ist, ähnliche Diffusionswege vorgezeichnet wie beim Zinksulfid. Ein „Verbauen“ dieser „atomaren Poren“ etwa durch Übergang des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in die rhomboedrische  $\alpha$ -Form muß dementsprechend zu einer Verringerung der Diffusion führen.

Um diese Überlegungen auf verschiedenen Wegen zu prüfen, untersuchten wir zunächst das spezifische Gewicht beliebiger Eisenoxydpräparate.

Tabelle 1.

Spezifisches Gewicht von Eisenoxyd (Xylolmethode).

	Herstellung	Spezifisches Gewicht
1.	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus Oxydhydrat mit Alkohol-Ather bei 20° getrocknet <sup>5)</sup>	2,6
2.	Oxydhydrat bei 20° getrocknet, „amorph“ <sup>6)</sup>	4,0
3.	Dasselbe mehrere Stunden bei 250° erhitzt, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4,3
4.	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lange hoch erhitzt	5,3

Die Tabelle bestätigt, daß Eisenoxyd je nach der Herstellung und Vorbehandlung einen verschieden sperrigen Bau haben kann, und zeigt, daß die Poren und Hohlräume, die eine Auflockerung verursachen, verhältnismäßig eng sein müssen, da große Moleküle, wie das als Pyknometerflüssigkeit benutzte Xylol, in sie nicht einzudringen vermögen.

Zur weiteren Untersuchung wurden unsere Präparate bereits bei der Herstellung mit gewichtlosen Mengen von Radiothor in homogener Verteilung versetzt<sup>7)</sup>. Das radioaktive Element bildet beim Zerfall die gasförmige Emanation<sup>7)</sup>, die je nach der Zugänglichkeit ihres Entstehungsortes in den umgebenden Luftraum entweichen kann oder aber im Präparat steckenbleibt. Ein Teil durchdringt die Substanz durch den Rückstoß beim Zerfall, dringt aber in erheblichem Maße in benachbarte Teilchen wieder ein. Die Hauptmenge ist deshalb beim Entweichen zweifellos darauf angewiesen, daß irgendwelche Diffusions-

<sup>1)</sup> R. Fricke u. Mitarbeiter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 630 [1934], 41, 617 [1935], 43, 52 [1937]; Z. physik. Chem. Abt. B 87, 231 [1937]; J. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. 149, 302 [1925]; G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. A 169, 152 [1934]; Schwab, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 458—523 [1938].

<sup>2)</sup> R. Fricke u. R. Mumbrauer, Naturwiss. 25, 89 [1937].

<sup>3)</sup> N. Riehl, Ann. Physik 29, 640 [1937]; diese Ztschr. 51, 300 [1938].

<sup>4)</sup> G. Graue u. N. Riehl, Naturwiss. 25, 423 [1937]; Z. anorg. allg. Chem. 238, 365 [1937]; sowie diese Ztschr. 51, 873 [1938].

<sup>5)</sup> Nach Untersuchungen von Th. Schoon mit Hilfe der Elektronenbeugung liegen beim Eisenoxyd auch in Fällen, die röntgenographisch noch nicht erfaßbar sind, bereits sehr kleine Kristallite vor.

<sup>6)</sup> O. Hahn u. G. Graue, Kolloidchem. Beih. 32, 403 [1931]; O. Hahn u. V. Senftner, Z. physik. Chem. Abt. A 170, 191 [1934]; O. Hahn u. K. Zimens, Naturwiss. 25, 429 [1937].

<sup>7)</sup> Wesentlich an der Methode ist die Entstehung eines gasförmigen Produktes. Die radioaktive Strahlung dient zum Nachweis.

wege vorhanden sind. Wie schon aus anderen Untersuchungen<sup>8)</sup> bekannt ist, gaben die nicht erhitzten Präparate schon bei Zimmertemperatur praktisch die gesamte Emanation ab. Man muß daraus schließen, daß solche Präparate außerordentlich viel Poren haben, die allerdings sehr eng sein müssen, da zwar die Emanation durch sie diffundieren kann, nicht aber, wie oben schon gesagt wurde, Xylol. Nach der Alterung bei 250° war die Emanationsabgabe bzw. die Diffusion bei Zimmertemperatur recht gering.

Untersucht man bei einem aktiven Eisenoxys den Verlauf der Emanationsabgabe mit steigender Temperatur<sup>9)</sup>,

so findet man grundsätzlich den Verlauf der oberen Kurve in Abb. 1<sup>9)</sup>. Danach fällt die Emanationsabgabe zunächst stark ab, d. h. die ursprünglich leicht zugänglichen „atomaren Poren“ beginnen sich zu schließen, so daß die gasförmige Emanation nicht mehr mit genügender Geschwindigkeit ins Freie diffundieren kann. Der gestrichelte Teil b der Kurve I scheint auf der Abgabe von Wasserdampf oder ähnlichen sekundären Vorgängen zu beruhen. Dies wird zurzeit von anderer Seite geprüft. Der letzte Teil c der Kurve zeigt dann ein stetiges Wiederansteigen<sup>10)</sup>, d. h. der Emanation öffnen sich wieder Wege. Es sind demnach in diesem Bereich, obwohl nunmehr eindeutig kristallines Oxyd vorliegt, unter dem Einfluß der Temperaturerhöhung sehr rasch verlaufende Diffusionsvorgänge möglich.

Geht man bei der Untersuchung nicht, wie oben, von „amorphem“ Material aus, sondern benutzt (d) stark vorerhitzte, gut kristalline Proben, so findet man, daß die Diffusion der Emanation zunächst sehr gering ist. Irgendwelche „Poren“ liegen also kaum vor. Bei höheren Temperaturen, die aber sehr weit unter dem Schmelzpunkt liegen, setzt dann, genau wie oben beschrieben, eine immer stärkere Diffusion ein<sup>11)</sup>.

Die Röntgenaufnahme, die klare scharfe Interferenzen ergibt, und das Fehlen der Diffusion bei tiefen Temperaturen beweisen eindeutig, daß Poren im eigentlichen Sinn, d. h. Zerklüftungen und Aufteilungen der Kristallite, in diesem Fall das Herauswandern der Emanation aus dem kristallinen Material nicht verursachen. Dagegen ist anzunehmen, daß die durch unbesetzte Stellen im Gitter vorgezeichneten „atomaren Kanäle“ bei Ansteigen der Temperatur durch Einsetzen einer zunächst nur geringen Gitterbewegung zugänglich werden, so daß rasche Diffusionsvorgänge möglich werden. Voraussetzung dafür ist, wie wir beim Zinksulfid eindeutig zeigen konnten, daß die aus- oder einwandernden Atome eine in diesen Zwischengitterraum passende Größe besitzen. Die Emanation, deren Atomradius klein ist, kann

deshalb leicht und bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen diffundieren. Das ist nicht nur bei dem in seiner Struktur sehr sperrigen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  möglich, sondern sogar bei dem erheblich dichteren Gitter des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , nur mit dem Unterschied, daß bei diesem der Zwischengitterraum erst bei höheren Temperaturen zugänglich wird.

Wir haben die Frage auch noch in der gleichen Weise untersucht wie beim Zinksulfid. Wir suchten also mit Hilfe der Emanationsbeladungsmethode das „wahre“ spezifische Gewicht des Eisenoxys festzustellen, dieses mit dem Ergebnis der Xylolmethode zu vergleichen, um daraus Schlüsse auf die Porenstruktur zu ziehen.

Leider findet beim Eisenoxys bei Zimmertemperatur eine verhältnismäßig starke Adsorption der Emanation statt. Aus Abb. 2 ergibt sich aber, daß sie verhindert werden kann, wenn man bei genügend hoher Temperatur arbeitet. Wir haben deshalb die Emanationsbeladung bei einer Temperatur von 250° durchgeführt.

Es ist aber zu erwarten, daß sich bei dieser Temperatur und der langen Dauer einer Emanationsbeladung hochdisperses Eisenoxys erheblich ändern wird. Diese Frage haben wir mit der vorher benutzten Methode untersucht und die Emanationsabgabe bei 250° längere Zeit beobachtet (Abb. 3). Es ergab sich, daß tatsächlich eine sehr rasche Alterung erfolgt. Es ist also nicht möglich, aktives  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oder ähnliche Präparate bei dieser Temperatur durch die Aufnahme von Emanation zu untersuchen.

Wir haben daher die Emanationsbeladung nur mit einem lange Zeit auf 250° vorerhitzten, kristallisierten Präparat durchführen können, das im übrigen auch für unsere Fragestellung wichtiger erschien, weil es zwar weniger aktiv, aber den technischen Präparaten sehr ähnlich war.

Tabelle 2.  
Berechnung des spezifischen Gewichtes nach der Emanationsbeladungsmethode.

	Emanationsmenge nach $\gamma$ -Messung	Gewicht des Eisenoxys in g
Pyknometer mit Eisenoxys, 5 cm <sup>3</sup> . . . . .	4,22	7,3645
Leeres Pyknometer, 5 cm <sup>3</sup> . . . . .	6,38	—

a) Das von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  besetzte Volumen beträgt:  
$$\frac{5 \times (6,38 - 4,22)}{6,38} = 1,695 \text{ cm}^3$$

b) Das spezifische Gewicht des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beträgt:  
$$\frac{7,3645 \text{ g}}{1,695 \text{ cm}^3} = 4,35$$

c) Das spezifische Gewicht des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach der Xylolmethode beträgt:  
**4,30**

Mit guter Reproduzierbarkeit fanden wir den Wert 4,35, der dem mit Xylol gefundenen praktisch entspricht. Daraus muß man den Schluß ziehen, daß die Emanation

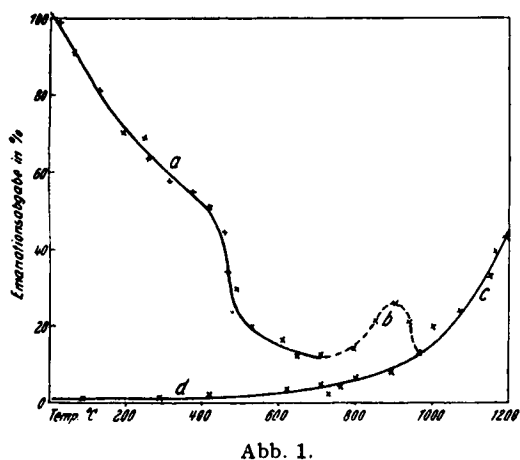


Abb. 1.

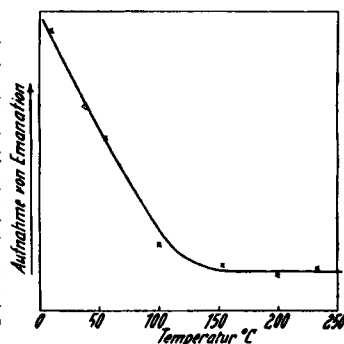


Abb. 2.

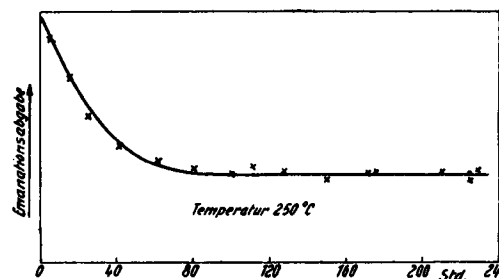


Abb. 3.

<sup>8)</sup> Siehe auch O. Hahn u. V. Senftner, 1. c.

<sup>9)</sup> Der Verlauf der Kurve kann bei gleichem Typ von Fall zu Fall recht verschieden sein. Er hängt weitgehend von der Art der Herstellung, dem Wassergehalt, der Erhitzungsgeschwindigkeit ab.

<sup>10)</sup> O. Hahn u. V. Senftner, 1. c.

<sup>11)</sup> Genaue Untersuchungen von H. Koch bestätigten inzwischen den Befund. Sie werden in anderem Zusammenhang demnächst veröffentlicht werden. Siehe auch R. Fricke u. R. Mumbrauer, Z. physik. Chem. Abt. B 86, 1 [1937].

in vorerhitztes Eisenoxyd bei 250° genau so wenig einzudringen vermag wie Xylol. Mit anderen Worten, Poren im eigentlichen Sinn sind offensichtlich nach der Erhitzung nicht mehr vorhanden.

Eine Reihe von anderen Versuchen deutet freilich darauf hin, daß bei dieser verhältnismäßig niedrigen Erhitzungstemperatur die ursprünglich vorhandenen Poren nicht in allen Fällen verschwinden. Lange Erhitzungsdauer oder hohe Temperaturen führen aber immer zum Verschwinden dieser Poren.

Aus den weiter oben beschriebenen Ergebnissen hatten wir geschlossen, daß im vorerhitzten kristallinen Eisenoxyd die Diffusion innerhalb der atomaren Poren des Zwischengitterraumes erfolgt. Es muß dann möglich sein, auch ein Einwandern von Fremdatomen zu erzwingen, wenn es gelingt, die Poren irgendwie zugänglich zu machen. Wir führten deshalb die Emanationsbeladung bei höheren Temperaturen als 250° durch und fanden, daß die Emanation tatsächlich in das einwandfrei kristalline Material eindringt. Die Diffusion setzt dabei — allerdings schwach — schon bei der sehr geringen Temperatur von etwa 600° ein<sup>12)</sup>, also weit unter dem Gebiet, bei dem im Eisenoxyd selbst Platzwechselvorgänge einsetzen.

Faßt man die Ergebnisse der Emanationsbeladung, der Emanationsabgabe und der Untersuchung des spezifischen Gewichtes zusammen, so ergibt sich eindeutig, daß schnell verlaufende Diffusionsvorgänge im Eisenoxyd nicht durch makroskopische Poren im eigentlichen Sinn erfolgen, sondern auch bei kristallinem Material durch atomare Kanäle, deren Bildung durch benachbart liegende, unbesetzte Stellen im Gitter vorgezeichnet ist. Erfahren diese Kanäle — wie

<sup>12)</sup> Eine zuverlässige Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der Emanationsbeladungsmethode war bei 500° und noch höheren Temperaturen nicht mehr möglich, da hierbei erhebliche experimentelle Schwierigkeiten auftraten; die erhaltenen Werte lagen jedoch alle oberhalb von 5,0, was eindeutig für das Eindringen der Emanation in den Zwischengitterraum spricht.

beim „amorphen“ Eisenoxyd — durch Kleinheit der Teilchen, unregelmäßige Gitteranordnung und besonders günstige Struktur eine Vergrößerung, so findet eine rasche Diffusion sogar schon bei Zimmertemperatur statt. Andernfalls genügt eine Erhöhung der Temperatur, um sie zu erzwingen, und zwar weit unterhalb des Schmelzpunktes, wenn Platzwechselvorgänge im Eisenoxyd selbst noch keine Rolle spielen. Die Diffusion ist aber nicht beliebigen Atomen möglich, sondern es können nur solche mit genügender Geschwindigkeit ein- oder auswandern, deren Atomradius eine bestimmte Größe nicht übersteigt.

### Zusammenfassung.

1. Aktives  $\gamma$ -Eisenoxyd ist von Poren „atomarer Dimensionen“ durchzogen, in denen Gase wie die Emanation bei Zimmertemperatur praktisch frei diffundieren können, während große Moleküle, wie Xylol, nicht mehr einzudringen vermögen. Diese Diffusionswege sind durch benachbart liegende, unbesetzte Gitterpunkte vorgezeichnet; sie werden durch unvollkommene Atomanordnung aufgeweitet.

2. Beim Übergang in das dichtere Gitter des  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschwindet die Diffusion bei Zimmertemperatur, d. h. die „atomaren“ Poren sind nicht mehr ohne weiteres zugänglich.

3. Temperaturerhöhung führt auch bei einwandfrei kristallinem Material weit unterhalb des Schmelzpunktes durch an sich geringe Beweglichkeit des Gitters zur Aufweitung der vorgezeichneten atomaren Kanäle im Zwischengitterraum und zu einem Wiedereinsetzen schnell verlaufender Diffusionsvorgänge.

4. Die sogenannte „innere Oberfläche“ ist mit Zwischengitterräumen weitgehend identisch. Die Bestimmung von Teilchengrößen bzw. von Oberflächen kann deshalb in vielen Fällen über die „wirksame“ Fläche nichts aussagen. [A. 113.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 14. Deutscher Physiker- und Mathematikertag in Baden-Baden vom 11.—16. September 1938.

#### I. Hauptthema:

#### *Dispersion und Relaxation.*

Leiter: P. Debye u. A. Esau.

H. O. Kneser, Marburg: „Die akustischen Relaxationserscheinungen.“

Bei schneller adiabatischer Kompression eines Körpers wird die zugeführte Energie nicht auf alle Freiheitsgrade der Moleküle gleichmäßig schnell übertragen. Es werden zunächst vorwiegend die translatorischen angeregt. Das thermische Gleichgewicht stellt sich erst nach einiger Zeit, der Relaxationszeit, ein. Der Zusammenhang zwischen Verdichtung und Druck ist daher bei raschen Zustandsänderungen ein anderer als bei langsamen. Wird bei Schallwellen die Schwingungsdauer kleiner, so nimmt die Schallabsorption zu. Sie erreicht ein Maximum, wenn die Schwingungsdauer gleich der Einstellzeit des thermischen Gleichgewichts ist. Die Schallgeschwindigkeit steigt in diesem Bereich mit der Frequenz an. Die Einstellzeiten des thermischen Gleichgewichts lassen sich experimentell aus den Schallabsorptions- und Dispersionskurven bestimmen. Bei Molekulargasen ist die Einstellzeit für die Schwingungsfreiheitsgrade, die molekular kinetisch gedeutet gleich der Lebensdauer der Schwingungszustände ist, besonders groß. Sie überschreitet teilweise den Wert von  $10^{-3}$  s. Die Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Fremdgaszusätzen konnte auf diese Weise untersucht werden. Bei Flüssigkeiten nimmt die Absorption mit der Frequenz ebenfalls zu. Aber bis zu Frequenzen von  $10^7$  Hz konnte kein Maximum erreicht werden. Die Einstellzeiten sind also um Größenordnungen kleiner. Es konnte bisher noch nicht geklärt werden, welchem Energieanteil diese Einstellzeiten entsprechen. Wahrscheinlich sind es nicht die Schwingungsanteile.

H. Falkenhagen, Dresden: „Relaxation und elektrische Eigenschaften.“<sup>1)</sup>

Im ersten Teil des Vortrags wird die elektrische Relaxation polarer Flüssigkeiten behandelt. Die theoretische Behandlung beruht auf der Debyeschen Vorstellung der Polarität der Materie. Für das Verhalten von Dipolflüssigkeiten gegenüber elektrischen Wellen spielt die Debyesche Relaxationszeit, die Einstellzeit der Dipole im elektrischen Feld, eine maßgebende Rolle. Im Zusammenhang mit der Debyeschen Theorie werden die experimentellen Befunde von Esau, M. Wien, Malsch u. a. besprochen. Ferner wurde noch eingegangen auf die quaskristalline Struktur der Flüssigkeiten und die dielektrischen Verluste, auf den Einfluß des inneren Feldes und auf die dielektrischen Testkörper und deren Beeinflussung durch molekulare Rotation. Im zweiten Teil werden die elektrischen Eigenschaften inhomogener Dielektrika und deren theoretische Deutung durch K. W. Wagner, im dritten Teil die Relaxation bei flüssigen starken Elektrolyten behandelt. Hierbei wird insbes. die Debye-Falkenhagensche Theorie der Dispersion der elektrischen Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten behandelt.

C. J. Gorter, Groningen: „Paramagnetische Absorption und Dispersion.“

Eine Methode zur Messung der paramagnetischen Suszeptibilität bei Hochfrequenz wird beschrieben und die Hochfrequenzsuszeptibilität in einem konstanten Magnetfeld gemessen. Es werden Dispersionskurven verschiedener Substanzen mitgeteilt, die bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen — auch sehr tiefen — aufgenommen wurden.

<sup>1)</sup> Vgl. Falkenhagen, diese Ztschr. 50, 816 [1937].