

Zum Bildungsmechanismus adsorbierender und katalytisch wirksamer Aluminiumoxyde

Von Prof. M. PRETTRE, Dr. B. IMELIK, Dr. L. BLANCHIN und Dr. M. PETIT JEAN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Lyon und dem Laboratorium für die Allgemeine Chemie, Sorbonne, Paris

Die partielle Entwässerung von Hydrargillit-Kristallen sowie von mikrokristallinen Böhmit-Gelen führt zu festen Substanzen mit absorbierenden Eigenschaften. Die thermische Stabilität des kristallinen Böhmits ist zu groß, um entsprechende thermische Spaltungsprodukte zu geben. Die durch nahezu vollständige Entwässerung entstehenden festen Substanzen haben je nach den Ausgangshydraten verschiedene kristalline Strukturen. Die katalytische Aktivität wird durch diese Unterschiede beeinflusst. Thermogravimetrisch, röntgenographisch sowie durch Untersuchungen der spezifischen Oberfläche und der Porosität können die für Adsorption und Katalyse aktiven Phasen erfaßt und ihr Bildungsmechanismus beschrieben werden.

Einführung

Teilweise oder nahezu vollständig entwässerte Aluminiumoxyd-hydrate werden einerseits als adsorbierende Substanzen (Austrocknung, Wiedergewinnung von Lösungsmitteln, Trennungschromatographie usw.), andererseits als Katalysatoren oder Katalysatorbestandteile verwendet.

Es hat sich gezeigt, daß die Wahl der Ausgangssubstanz und die Art des thermischen Abbaues für die Eigenschaften der Endprodukte bestimmend sind. Zahlreiche Untersuchungen der letzten Jahre sind daher der thermischen Spaltung der Aluminiumhydroxyde gewidmet. Russell und Cochran¹⁾, Stumpf, Russell, Newsome und Tucker²⁾, Fricke und Mitarbb.³⁾ sowie Thibon, Charrier und Tertian⁴⁾ untersuchten die Entwicklung des Kristallgefüges, der spezifischen Oberfläche, die Entstehung der Poren und die Änderungen der Porengröße während der thermischen Zersetzung der vier z. Zt. bekannten Aluminiumhydrate, ohne jedoch immer eine genügende Erklärung für die zahlreichen Beobachtungen zu geben.

Um die größte spezifische Oberfläche des Zersetzungsproduktes zu erhalten, ist es nötig, Hydrargillit und Bayerit so zu behandeln, daß ihr Gehalt an Konstitutionswasser zwischen 6 bis 9% zu liegen kommt, wie Russell und Cochran¹⁾ gezeigt haben. Die spezifische Oberfläche scheint jedoch nicht allein maßgebend zu sein, weil die Aluminiumhydroxyd-Gele, die bekanntlich ihre große Oberfläche schon während der Fällung erhalten, trotzdem bis an denselben Gehalt an konstitutionell gebundenem Wasser gebracht werden müssen, um gute Adsorbentien zu liefern.

Wir versuchen in der vorliegenden Arbeit, die gemeinsamen Eigenschaften hervorzuheben, die den aus verschiedenen Aluminiumhydroxyden erhaltenen festen Substanzen dieselbe Grenzflächenaktivität für die Adsorption verleihen. Andererseits gilt es aufzuklären, weshalb Aluminiumoxyde trotz gleicher chemischer Zu-

sammensetzung bedeutende Unterschiede in der katalytischen Wirkung aufzeigen. Um hier vorwärts zu kommen, sind gleichzeitig Untersuchungen über die Änderung der chemischen Zusammensetzung, des Kristallgefüges und der Textur der Festkörper im Verlauf der Umsetzung erforderlich⁵⁾.

Ausgangsstoffe

Es werden hier nur die beiden gebräuchlichsten Hydrate, Hydrargillit und Böhmit, behandelt. Russell und Cochran¹⁾ haben gezeigt, daß Bayerit sich ähnlich wie Hydrargillit verhält. Bei Diaspor bleibt die Herstellung in reinem Zustand selbst in seinem Stabilitätsbereich unter hohen Drucken noch recht problematisch⁶⁾.

Die Hydrargillit-Kristalle werden durch Hydrolyse von Natriumaluminat-Lösungen entsprechend dem technischen Bayer-Prozeß gewonnen. Sie sind kleiner oder gleich 1 μ und nicht hygroskopisch. Ihr Wassergehalt beträgt 34,7%, was genau mit der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ übereinstimmt. Ihre einzige Verunreinigung ist Natrium, dessen Gehalt als Na_2O ausgedrückt ungefähr 0,1% ausmacht.

Zwei Arten von Böhmit wurden hergestellt und untersucht. Die erste wurde aus einer Lösung von Natriumaluminat mit einem Gehalt von 10–15 g/l an Al-Ionen durch Wärmebehandlung mit Salpetersäure ($d = 1,32$) als Gel erhalten. Der Niederschlag wurde in der Kälte mit Hilfe einer Filterpresse gewaschen. Die Röntgenstrukturuntersuchung zeigt, daß dieses Gel aus feinkristallisiertem Böhmit besteht, der eine mittlere Teilchengröße von 60 bis 70 \AA hat und frei von Trihydrat sowie einer erfaßbaren Menge an amorpher Phase ist. Nach der Austrocknung (im Vakuum bei 25 °C oder im trockenem Stickstoff-Strom unter Atmosphärendruck bei 100 °C) beträgt der Wassergehalt noch rd. 21%, also viel mehr, als es die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuläßt. Die zweite Probe wurde aus Hydrargillit gewonnen, der bei 205 °C 1 h im Autoklaven behandelt wurde. Dabei wird der größte Teil der Na-Ionen eliminiert. Es entsteht ein kristallisiertes Produkt, das nicht hygroskopisch ist, 17,8% Wasser enthält und nach Röntgenstrukturuntersuchungen aus Böhmit-Einkristallen von der Größe einiger Zehntel μ oder einiger μ besteht. Dennoch beobachtet man auf dem Röntgendiagramm eine sehr breite und wenig intensive Streulinie bei ungefähr 4,3 \AA , die auch bei streng monochromatischer Strahlung und langen Expositionszeiten schwach und unscharf bleibt. Anscheinend enthält das Präparat eine sehr kleine Menge der amorphen Phase oder etwas zurückgebliebenes schlecht kristallisiertes Hydrargillit.

¹⁾ A. S. Russell u. N. Cochran, Ind. Engng. Chem. 42, 1336 [1950].

²⁾ H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newsome u. C. M. Tucker, Ind. Engng. Chem. 42, 1398 [1950].

³⁾ R. Fricke u. O. Eberspächer, Z. anorg. allg. Chem. 265, 21 [1951]; R. Fricke u. K. Jockers, Z. anorg. allg. Chem. 265, 42 [1951]; G. Weitbrecht u. R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. 253, 3 [1945] usw.

⁴⁾ Thibon, Charrier u. Tertian, Bull. Soc. Chim. France 18, 384 [1951].

⁵⁾ Teichner, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227, 427, 478 [1948]; Thèse, Lyon [1950]. Trambouze, J. Chim. Physique 47, 258 [1949]; Thèse, Lyon [1950].

⁶⁾ Ervin u. Osborn, J. Geology 59, 381 [1951].

Experimenteller Teil

Für die Untersuchung chemischer Reaktionen im festen Zustande, ist die Thermogravimetrie erforderlich. Sie erlaubt bequem und genau die chemische Zusammensetzung während des thermischen Zerfalls zu verfolgen. Die Entwicklung der Textur⁷⁾ konnte mit Messungen der spezifischen Oberfläche, der Porosität sowie der Röntgen-Kleinwinkelstreuung festgestellt werden. Zur Strukturauflösung wurden Röntgenstrahlen und in einigen Fällen die Elektronenbeugung angewandt.

Thermogravimetrie

Gewöhnlich wird die thermische Analyse so ausgeführt, daß die Präparate entweder eine begrenzte Zeit isotherm erhitzt werden oder es wird eine Erhitzung mit linearem Temperaturanstieg bis zu einem Maximalwert, angewandt. Beide Methoden sind ungenügend für Festkörper, die durch eine langsame thermische Umwandlung gekennzeichnet sind. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, haben wir eine Erhitzungsart eingeführt, die wir als „stufenweise isotherme Erhitzung“ bezeichnen wollen. Dabei sind zwei aufeinanderfolgende isotherme Erhitzungen nur durch ein sehr kleines Temperaturintervall (20 bis 30 °C, manchmal weniger) voneinander getrennt. Die thermische Behandlung wird für jede isotherme Erhitzung so lange fortgesetzt, bis das Gleichgewicht erreicht ist, was oft mehrere hundert Stunden erfordert.

Die chemische Zusammensetzung der Präparate, ausgedrückt als Gewichtsverlust, konnte mit dem elektronisch gesteuerten Registriergerät nach C. und I. Eyraud⁸⁾ aufgenommen werden, Bild 1.

Es wurden Versuche in reinem Stickstoff bei Atmosphärendruck und im Vakuum vorgenommen (10^{-3} mm Hg). Stets verlief die Entwässerung im Vakuum schneller als in Stickstoff-Atmosphäre. Am Ende jeder isothermen Erhitzung wurde der Wassergehalt als Funktion der Temperatur der letzten Erhitzung aufgetragen. Gegenüber den üblichen thermogravimetrischen Kurven zeigen die so erhaltenen Bilder 2, 4 und 6 das Ende der chemischen Umwandlung bei der Temperatur, bei der das System dem thermodynamischen Gleichgewicht nahekommt. Die Struktur und Textur der Proben wurden nach jeder Erhitzung untersucht.

Strukturuntersuchungen

Die kristalline Struktur wurde hauptsächlich durch Debye-Scherrer-Aufnahmen untersucht. Die Röntgenröhre wurde mit 10 mA und bei 30 kV betrieben und die Kupfer-K α -Strahlung wurde entweder mit einer Nickel-Folie gefiltert oder es wurde ein Guinier-Monochromator⁹⁾ angewandt. Es wurden zwei Versuchsreihen aufgenommen. Die erste mit immobilisierten Proben, wobei die Substanz in ein Loch einer dünnen Messing-Platte gefüllt war¹⁰⁾. Diese Aufnahmemethode verhinderte die Streustrahlung des Trägers und bot die Möglichkeit, die Entwicklung des Kristallgefüges (Einkristalle) während des thermischen Zerfalls zu verfolgen. Bei der zweiten Reihe machten wir Rotationsaufnahmen, für welche die Präparate auf einem Träger von Lindemann-Glas befestigt waren. Die Diagramme der Elektronenbeugung nahm Herr Dr. R. Lecuir mit einer Apparatur der Compagnie Générale de T.S.F. auf.

Texturuntersuchungen

Die spezifische Oberfläche S_s (m²/g) jeder Probe wurde nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller¹¹⁾ durch Adsorption von Stickstoff bei -195 °C bestimmt und die erhaltenen Isothermen nach der Gleichung dieser Autoren ausgewertet. Das Porenvolumen, bezogen auf die Gewichtseinheit der Proben, ergab sich aus den Dichten in Quecksilber und in Helium ($V_p = 1/d_{Hg} - 1/d_{He}$ [cm³/g]). Die zur Dichtemessung verwendete Apparatur wurde nach den Angaben von Juhola und Wig¹²⁾ sowie von Schumb und Rittner¹³⁾ gebaut, wie wir schon früher erwähnt haben¹⁴⁾. Nach Emmett und Witt¹⁵⁾ kann aus der spezifischen Oberfläche und dem Porenvolumen eine mittlere charakteristische Dimension der Poren definiert werden: $r = 2 V_p / S_s$ [Å], die in extremen Fällen entweder den zylindrischen Porenradius oder die Gitterabstände ergibt.

⁷⁾ Die Textur wird in Deutschland oft mit „sekundärer“ Struktur bezeichnet.

⁸⁾ C. Eyraud u. I. Eyraud, J. Chim. physique 47, 104 [1950].

⁹⁾ A. Guinier, Thèse, Paris [1939].

¹⁰⁾ B. Imelik, Bull. Soc. Chim. France 18, 864 [1951].

¹¹⁾ Brunauer, Emmett u. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 [1938].

¹²⁾ Juhola u. Wig, J. Amer. chem. Soc. 71, 2069 [1949].

¹³⁾ Schumb u. Rittner, J. Amer. chem. Soc. 66, 1692 [1943].

¹⁴⁾ L. Blanchin, Thèse, Lyon [1952].

¹⁵⁾ Emmett u. de Witt, J. Amer. chem. Soc. 65, 1253 [1943].

Wie in früheren Arbeiten¹⁰⁾ wurden die Kleinwinkel-Diagramme mit der Guinier-Kamera aufgenommen und nach Guinier⁹⁾ oder nach Shull und Roess¹⁶⁾ ausgewertet.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die kombinierte Anwendung der genannten Methoden eine vollständige Beschreibung der untersuchten Substanzen sowie ihrer Zerfallsprodukte ermöglichte.

Versuchsergebnisse

Hydrargillit

Die Kurven 1 und 2 in Bild 2 zeigen für dieses Hydrat die chemische Zusammensetzung als Funktion der Temperatur im Verlauf einer thermischen Behandlung, wie sie oben beschrieben wurde. Kurve 1, die im Vakuum und Kurve 2, die bei Atmosphärendruck aufgenommen wurde, unterscheiden sich nur durch eine Verschiebung längs der Temperaturachse.

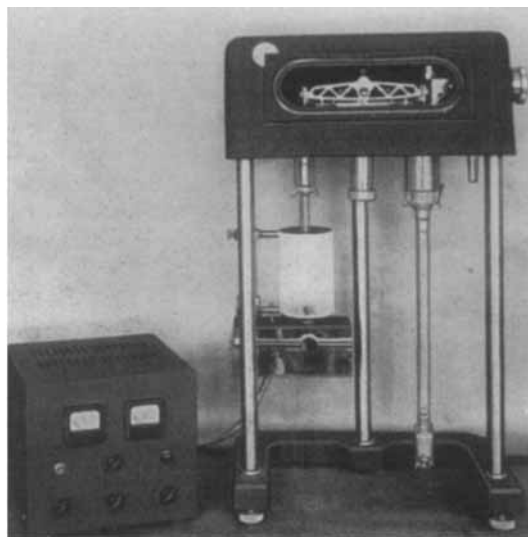


Bild 1

Elektronisch gesteuertes Registriergerät für die Thermogravimetrie

Es fällt zunächst auf, daß der Zerfall in drei relativ gut abgegrenzte Phasen eingeteilt werden kann:

1.) Ein steiler Abfall des Wassergehaltes in einem scharfen Temperaturintervall, der zu der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot H_2O$ führt.

2.) Eine Phase, die wohl den Stabilitätsbereich des genannten Zersetzungsproduktes kennzeichnen dürfte, und die durch einen Stillstand der Wasserabgabe charakterisiert ist.

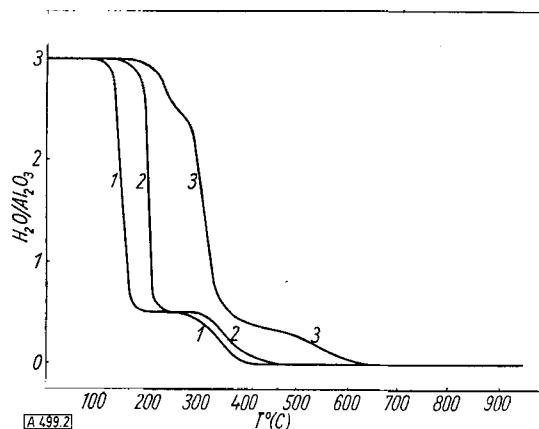


Bild 2

Entwässerungskurven von Hydrargillit bei stufenweiser isothermer Erhitzung (Kurve 1 bei Vakuum; Kurve 2 bei Atmosphärendruck in reinem Stickstoff; Kurve 3: Entwässerung bei linear ansteigender Temperatur (2,5 °C/min))

¹⁶⁾ Shull u. Roess, J. appl. Physics 18, 295 [1947].

3.) Eine zweite Abbauphase, die weniger steil verläuft als die erste und zu wasserfreiem Aluminiumoxyd führt.

Das Anhalten der Entwässerung kann aber nicht, wie es die Kurve 3 gut erkennen läßt (aufgenommen bei linear ansteigender Temperatur: 2,5 °C/min), mit der üblichen thermogravimetrischen Versuchsanordnung beobachtet werden. Die chemische Zusammensetzung $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird mit dieser Versuchsanordnung nur in einem Temperaturbereich erreicht, wo diese Substanz schon unbeständig ist. Immerhin kann diese Entwässerungsstufe schon in den von Weiser und Milligan¹⁷⁾ aufgenommenen Kurven, die eine leichte Einknickung aufzeigen, erkannt werden.

Es wurden Proben während der Entwässerung bei Atmosphärendruck (Probe 301–309) und im Vakuum (351 bis 361) entnommen und auf Struktur und Textur untersucht. Die Resultate sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

n°	H ₂ O Al ₂ O ₃	S _s	V _p	r	Kristallines Gefüge
301	3,00	1	—	—	Hydrargillit
302	2,30	47	0,15	64*)	Hydrargillit und Böhmit
303	1,13	136	0,26	39*)	Hydrargillit und Böhmit
304	0,64	290	0,27	18	Böhmit
305	0,58	300	0,22	15	Böhmit
306	0,16	250	0,21	17	Böhmit u. nicht identifizierbares entwässertes Al-oxyd
309	0	90	0,24	43	η- u. α'-Aluminiumoxyd
351	2,56	3	—	—	Hydrargillit
352	2,32	15	—	—	Hydrargillit und Böhmit
353	1,94	60	0,18	60*)	d°
354	1,29	165	0,24	29	d°
355	0,72	300	0,25	17	d°
356	0,54	315	—	—	Böhmit
357	0,51	310	0,28	18	d°
358	0,45	290	0,27	18	d°
359	0,32	285	0,26	18	Böhmit u. nicht identifizierbares entwässertes Aluminiumoxyd
361	0	190	0,19	20	η- u. α'-Aluminiumoxyd

Tabelle 1

Spezifische Oberfläche, spezifisches Porenvolumen, mittlere Dimension der Poren und das Kristallgefüge der Entwässerungsprodukte von Hydrargillit

*) Die Resultate sind sehr ungenau infolge der geringen Porosität

Man bemerkt, daß die Texturentwicklung mit den Beobachtungen von Russell und Cochran¹⁾ übereinstimmt, obwohl die Entwässerungsbedingungen sehr verschieden waren. Die Hydrargillit-Kristalle, die anfänglich eine sehr kleine Oberfläche besitzen, entwickeln während der ersten Abbauphase eine bedeutende poröse Textur, die jedoch mit Einsetzen der zweiten Zersetzungsphase sich rasch vermindert. Bild 3 zeigt einige Röntgendiagramme, die deutlich die Entwicklung der Struktur im Verlauf der verschiedenen Entwässerungsstufen von Hydrargillit erkennen lassen. Man sieht, daß die Probe 356, die 0,54 Mole H₂O je Mol Al₂O₃ enthält, sowie die Proben 304, 305, 357 und 458 einphasig sind und ein Röntgendiagramm von Böhmit geben. Die Elektronenbeugung, die an den Proben 305 und 356 ausgeführt wurde, liefert jedoch Bilder, bei denen neben Linien der Böhmit-Phase eine breite verwaschene Interferenz bei 2,12 Å beobachtet wird, die keiner Hydrat-Phase zugeteilt werden kann. Es ist also wahrscheinlich, daß das Produkt der ungefähren Zusammensetzung $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der auf Kosten von Hydrargillit entsteht und trotz des Defizits an Kristallwasser vorwiegend Böhmit-Struktur besitzt, eine begrenzte Menge entwässertes Aluminiumoxyd einschließt. Andererseits be-

¹⁷⁾ Weiser u. Milligan, J. physic. Chem. 38, 1175 [1934]; Chem. Rev. 25, 1 [1939].

obachtet man für dieselben Proben eine Röntgen-Interferenz bei kleinem Winkel, die ausgewertet nach der Gleichung von Bragg, einer Periodizität von 20 bis 60 Å entspricht. Dieser Abstand variiert stark mit den Bedingungen der Entwässerung. Die eigentliche, kontinuierliche

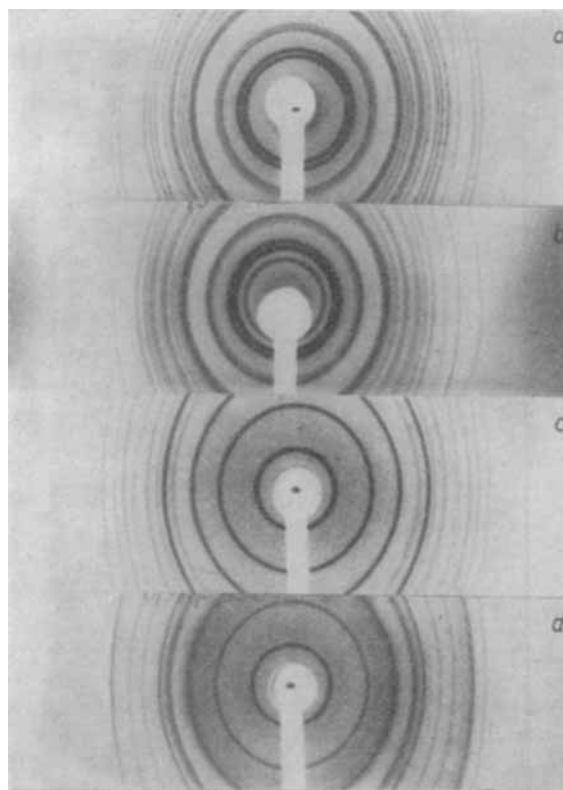


Bild 3

Röntgendiagramme von Hydrargillit und seinen Entwässerungsprodukten. Von oben nach unten Probe 301, 302, 356 u. 306

Kleinwinkelstreuung der Röntgenstrahlen wurde für diese Proben nicht beobachtet. Sie tritt erst bei entwässerten Produkten auf, und geht mit dem Verschwinden des großen Gitterabstandes einher.

Das entwässerte Aluminiumoxyd, das am Ende der thermischen Spaltung des Hydrargillits entsteht, kann nicht unmittelbar mit einem der von Stumpf und Mitarbb.²⁾ beschriebenen identifiziert werden. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, stimmen die Röntgendiagramme (z. B. die Probe 361) zugleich mit denen von η-Aluminiumoxyd dieser Autoren und α'-Aluminiumoxyd¹⁸⁾ von Thibon, Charrier und Tertian⁴⁾ überein. Es ist also anzunehmen, daß ein Gemisch

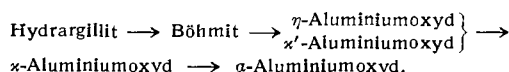
Probe 361		η-Aluminiumoxyd		α'-Aluminiumoxyd	
d	I _r	d	I _r	d	I _r
5,8	besonders schwach	—	—	—	—
4,5	schwach bis mittel	4,6	schwach	4,8	schwach
2,77	mittel	2,8	schwach	—	—
2,41	mittel	2,4	mittel	2,39	mittel bis st.
2,29	schwach	2,29	sehr schwach	2,27	mittel
2,12	schwach bis mittel	—	—	2,11	mittel
1,99	stark	1,98	stark	1,95	mittel bis st.
—	—	1,53	sehr schwach	1,535	sehr schwach
1,40	stark	1,40	stark	1,39	stark

Tabelle 2

Gitterabstände d [Å] und relative Intensitäten I_r der Probe 361 sowie von η- und α'-Aluminiumoxyd

¹⁸⁾ Brown, Clark u. Elliott, J. chem. Soc. [London] 1953, 84, haben kürzlich behauptet, daß α'-Aluminiumoxyd ein Gemisch von η- u. α-Aluminiumoxyd sei; wir haben uns jedoch an die frühere Literatur gehalten.

der η - und α -Oxyde vorliegt. Um diese Hypothese zu prüfen, haben wir in einigen Versuchsreihen die Bedingungen der thermischen Spaltung des Ausgangspräparates geändert. Wenn man Hydrargillit-Kristalle schnell und während einer begrenzten Zeit (also nicht stufenweise) isotherm erhitzt, erhält man Röntgendiagramme, die mit der Probe 361 übereinstimmen, bei der aber die Intensität der Gitterlinie 2,12 Å mit steigender Temperatur schwächer wird. Bei 800 °C ist die Linie noch kaum wahrnehmbar und das Diagramm ist praktisch identisch mit dem von η -Aluminiumoxyd, wobei die Linien breit und verwaschen sind. Bei 900 °C enthält man ein Diagramm von η -Aluminiumoxyd und bei höheren Temperaturen oder bei anhaltender Erhitzung auf 800 °C findet die Umwandlung in α - oder α' -Aluminiumoxyd statt. Die Reihenfolge der kristallinen Modifikationen während der thermischen Spaltung des Hydrargillits ist somit¹⁹⁾:



Aluminiumoxyd-Gel

Das frischgefällte Gel enthält noch rd. 80% Wasser. Der Wassergehalt sinkt beim Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur; es werden jedoch noch beträchtliche Mengen von adsorbiertem oder durch Kapillarkräfte fixiertem Wasser zurückgehalten (Tab. 3, Nr. 100).

n°	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	S_s	V_p	r	Kristallines Gefüge
100	3,77	—	—	—	Böhmite
101	1,50	310	0,71	45	Böhmite
102	1,25	300	0,70	47	Böhmite
103	0,97	280	0,90	64	Böhmite
104	0,70	315	0,85	54	Böhmite
105	0,47	290	0,79	55	Böhmite u. eine Linie von η -Aluminiumoxyd
106	0,32	315	0,77	49	Böhmite u. η -Aluminiumoxyd
108	0	280	0,83	60	η -Aluminiumoxyd
151	1,13	325	0,79	49	Böhmite
152	0,93	350	0,76	43	Böhmite
153	0,77	355	0,78	44	Böhmite
154	0,56	325	—	—	Böhmite
155	0,51	370	0,80	44	Böhmite u. eine Linie von η -Aluminiumoxyd
157	0,26	370	0,91	49	Böhmite u. η -Aluminiumoxyd
158	0,03	372	0,90	48	η -Aluminiumoxyd
161	0	350	0,85	49	η -Aluminiumoxyd

Tabelle 3

Spezifische Oberfläche, spezifisches Porenvolumen, mittlere Dimension der Poren und das Kristallgefüge der Entwässerungsprodukte des gelatinösen Aluminiumoxydhydrates

Das Gel wurde thermogravimetrisch untersucht und die Resultate sind in Bild 4 durch Kurve 1 (bei Vakuum) und durch Kurve 2 (bei Atmosphärendruck) dargestellt.

Es zeigt sich, daß eine Desorption im Vakuum oder ein Erwärmen bei Atmosphärendruck auf 100 °C den Wassergehalt auf rd. 21% bringt. Eine weitere mäßige Temperaturerhöhung ändert die chemische Zusammensetzung der festen Substanz nicht, die sich in einem Temperaturintervall von 70 bis 80 °C stabil verhält. Man kann also annehmen, daß bei dieser Versuchsstufe das Gel von allem adsorbierten Wasser frei ist. Es ist zu bemerken, daß die chemische Zusammensetzung des Gels in diesem Versuchsstadium sich der Formel $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nähert, obwohl Böhmite die einzige röntgenographisch feststellbare Phase ist. Erwähnen wir, daß gelatinöse Aluminiumoxyd-Gele mit überschüssigem Wasser schon früher beobachtet wor-

den sind: z. B. enthielt das von Russell und Cochran¹⁾ untersuchte Gel am Ende seiner Austrocknung 19% Wasser.

Es kann aus den Kurven 1 und 2 in Bild 4 entnommen werden, daß die Zersetzungsreaktion in einem Intervall von mehr als 300 °C progressiv verläuft, ohne daß man

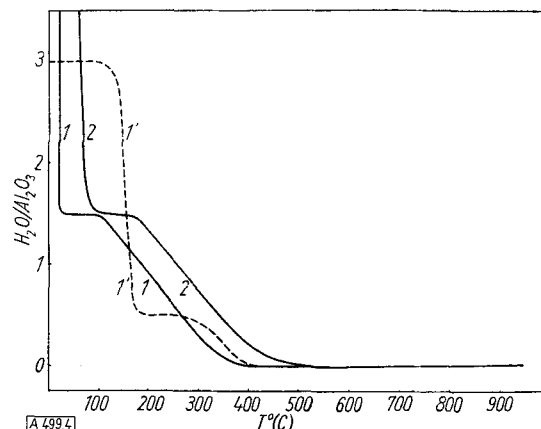


Bild 4

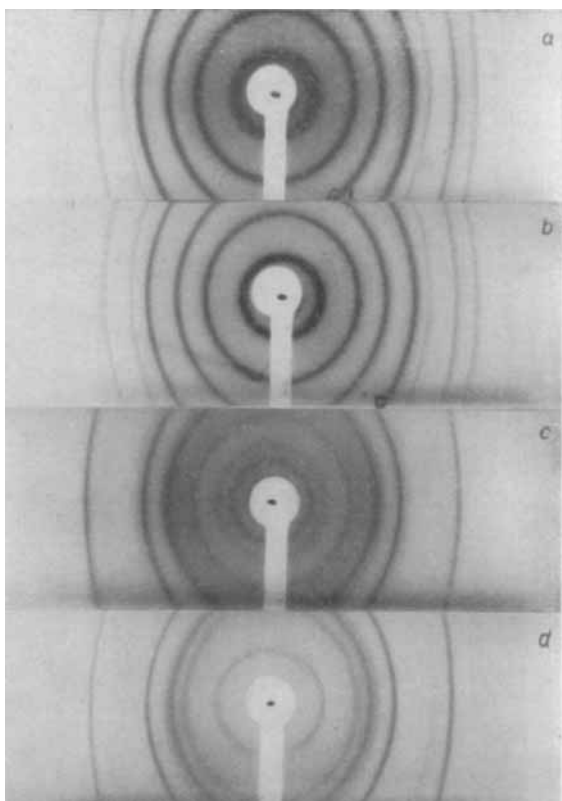
Entwässerung von gelatinösem Aluminiumoxyd bei stufenweiser isothermer Erhitzung bis zur Gewichtskonstanz (Kurve 1: bei Vakuum, Kurve 2: bei Atmosphärendruck in reinem Stickstoff; Kurve 1': Entwässerung von Hydrargillit im Vakuum)

gut abgegrenzte Phasen wie bei Hydrargillit feststellen kann (Kurve 1 von Bild 2 ist als Kurve 1' in Bild 4 aufgenommen). Wie erwartet, zeigt das Gel im Vergleich mit Hydrargillit eine größere Beständigkeit in dem Temperaturintervall, das der Umwandlung des Hydrargillits in Böhmite entspricht. Der Verlauf der Zersetzungscurven dieser Hydrate wird jedoch praktisch identisch, sobald die chemische Zusammensetzung des Gels der Formel $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gleichkommt. Die Dissoziation des Gels verläuft dann analog der zweiten Entwässerungsphase von Hydrargillit.

Die Resultate der Struktur- und Textur-Untersuchungen der Produkte der partiellen Entwässerung des Gels sind in der Tab. 3 wiedergegeben (Probe 100 bis 108, Entwässerung unter gewöhnlichen Druck mit reinem Stickstoff, Probe 151 bis 161 Entwässerung im Vakuum). Die spezifische Oberfläche und die poröse Textur ändern sich während des größeren Teils der Zersetzung praktisch nicht. Wenn die feste Substanz aber nahezu entwässert ist, beginnt die Verminderung der Oberfläche, die allerdings weniger steil verläuft als die der Umwandlungsprodukte von Hydrargillit. Die poröse Textur des Gels ist somit viel beständiger.

Bild 5 zeigt die Röntgendiagramme von vier Proben der Tabelle 3. Das Gel bleibt bis zu einem Wassergehalt von 0,5 Mol H_2O je Mol Al_2O_3 einphasig und seine Struktur ist immer die von Böhmite. Man kann aus den Halbwertsbreiten der Röntgeninterferenzen einen Durchmesser von 60 bis 70 Å für die Primärteilchen berechnen, was einer Oberfläche von 300 bis 350 m^2/g entspricht und somit gut mit Stickstoff-Adsorptionsmessungen übereinstimmt (vgl. Tab. 3, Spalte 3). Damit stimmen auch die aus der Kleinwinkelstreuung ermittelten Werte gut überein. Wenn der Wassergehalt des Gels unter 7% fällt, beobachtet man in den Röntgen-Diagrammen eine neue Phase: das η -Aluminiumoxyd, beschrieben von Stumpf und Mitarbb.²⁾ Die jetzt beginnende kristalline Entwicklung des Anhydrides, die große Ähnlichkeit mit der der thermischen Spaltungsprodukte des kristallisierten Böhmits zeigt, wird im nächsten Abschnitt behandelt.

¹⁹⁾ L. Blanchin, B. Imleik u. M. Prettre, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 236, 1025 [1953].



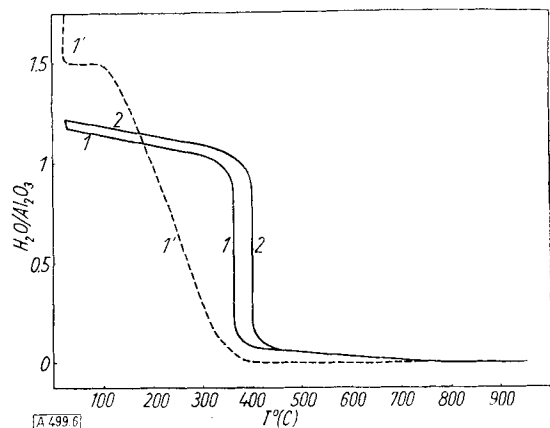
A 499 5

Bild 5

Röntgendiagramme des Böhmit-Gels und seiner Entwässerungsprodukte (Von oben nach unten Probe 101, 155, 106 und 108)

Kristallisierter Böhmit

Die Thermogravimetrie dieser gut kristallisierten Verbindung liefert die Kurven 1 (im Vakuum) und 2 (in reinem Stickstoff) des Bildes 6. Zum Vergleich ist Kurve 1



A 499 6

Bild 6

Entwässerung von kristallisiertem Böhmit bei stufenweiser isothermer Erhitzung bis zur Gewichtskonstanz (Kurve 1: bei Vakuum, Kurve 2: unter reinem Stickstoff; Kurve 1': Entwässerung des Böhmit-Gels im Vakuum)

von Bild 4 als Kurve 1' aufgenommen. Man sieht, daß kristallisierter Böhmit bis 300 °C praktisch keinen Wasserverlust erleidet, während das Gel schon bei 260 °C die Zusammensetzung $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erreicht hat. Erst ab 360 °C im Vakuum oder ab 400 °C in Luft oder reinem Stickstoffstrom beobachtet man eine rasche Zersetzung des Hydroxyds, die unmittelbar zu einem beinahe entwässerten Aluminiumoxyd führt.

Dichtemessungen in Helium oder Quecksilber wurden nicht durchgeführt wegen der relativ kleinen Entwicklung der porösen Textur. Die sehr geringe Oberfläche des Aus-

gangshydrats wächst im Verlauf der Entwässerung rasch an, erreicht am Ende der Dissoziation 90 bis 95 m^2/g , um ab 450 °C wieder langsam abzunehmen.

n^0	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	S_s	Kristallines Gefüge
100 C	1,22	1	Böhmit u. Spuren eines zweiten Bestandteils
100 C	1,25	1	d ⁰
101 C	1,00	1	Böhmit
107 C	0,9	5	Böhmit
102 C	0,8	12	Böhmit u. Spuren einer entwässerten Phase
103 C	0,5	50	Böhmit u. entwässertes Aluminiumoxyd
104 C	0,2	85	Böhmit u. η -Aluminiumoxyd
105 C	0,08	95	gut kristallisiertes η -Aluminiumoxyd
106 C	0	13	Θ -Aluminiumoxyd
151 C	1,0	1	Böhmit
152 C	0,8	10	Böhmit
157 C	0,7	20	Böhmit u. Spuren einer entwässerten Phase
158 C	0,6	30	d ⁰
153 C	0,4	35	Böhmit u. etwas entwässertes Aluminiumoxyd
154 C	0,2	50	Böhmit u. η -Aluminiumoxyd
155 C	0,07	85	η -Aluminiumoxyd
156 C	0,05	84	η -Aluminiumoxyd

Tabelle 4

Spezifische Oberfläche und kristallines Gefüge der durch stufenweise Entwässerung von kristallisiertem Böhmit erhaltenen Produkte

Die Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, daß bei Entwässerung unter Atmosphärendruck die Anhydrid-Phase von Anfang an nachweisbar ist. Dagegen wird das Aluminiumoxyd bei Entwässerung im Vakuum erst dann beobachtet, wenn der Wassergehalt des Ausgangshydrats unter 0,8 Mol Wasser je Mol Al_2O_3 sinkt. Man erkennt eine gewisse Ähnlichkeit der Spaltung des kristallisierten Böhmits im Vakuum mit der des Hydrargillits. In beiden Fällen tritt ein Wasserverlust ein, ohne daß eine Anhydrid-Phase beobachtet werden kann. Wie bei Hydrargillit zeigt der partiell entwässerte kristallisierte Böhmit eine Röntgeninterferenz bei ungefähr 50 Å. Die Intensität derselben ist jedoch viel schwächer als bei den Zersetzungsprodukten des Hydrargillits und ist überlagert von kontinuierlicher Kleinwinkelstreuung. Die Interferenz verschwindet, sobald die Substanz weniger als 0,7 Mol Wasser je Mol Al_2O_3 enthält.

Mit zunehmender Entwässerung wird der Böhmit durch η - Al_2O_3 ersetzt. Der Ordnungszustand dieser Phase ist aber viel größer als der, der für die Entwässerungsprodukte des Gels (Bild 5, Probe 106 und 108) beobachtet wurde. Die Streulinien solcher Proben wie 105 C, die niemals höher als 400 bis 420 °C erhitzt wurden, sind relativ fein und scharf. Man müßte die Produkte des Böhmit-Gels auf 800 °C bis 900 °C erhitzen, um entsprechend gute Diagramme zu erhalten.

Nach der Beendigung der Entwässerung schreitet die kristalline Entwicklung mit zunehmender Erhitzung langsam fort. Die Diagramme der auf 800 °C erhitzten Proben zeigen eine neue Phase, deren Streulinien Tabelle 5 wiedergibt. Man findet in Tabelle 5 schon die Hauptelemente von

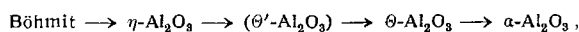
d	I_r	d	I_r
6,7	0,15	2,3	0,4
5,2	0,2	2,2	0,05
4,6	0,2	2,0	1,0
4,2	0,1	1,98	0,25
3,5	0,1	1,82	0,1
2,9	0,2	1,64	1,58
2,75	0,5	1,58	0,15
2,6	0,15	1,53	0,15
2,5	0,6	1,41	1,0

Tabelle 5

Gitterabstände d [Å] und relative Intensitäten I_r der durch Erhitzen von kristallisiertem Böhmit erhaltenen Phase

Θ-Aluminiumoxyd. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Streulinie von mittlerer Intensität bei 2,26 Å, sowie alle schwachen Interferenzen des Θ-Aluminiumoxyds fehlen. Im übrigen kann man einige fremde Streulinien beobachten.

Endlich läßt eine Erhitzung auf über 900 °C eindeutig Θ-Al₂O₃ erscheinen, das als letzte kristalline Phase vor der endgültigen Umwandlung in α-Aluminiumoxyd beobachtet wird. Es ergibt sich somit als Reihenfolge:



wobei Θ'-Al₂O₃ die bei 800 °C beobachtete Phase bezeichnet und die ein schlecht kristallisiertes Θ-Al₂O₃ zu charakterisieren scheint. Dieses Entwicklungsschema ist auch gültig für das Böhmit-Gel, wenn man folgendes beobachtet:

Das Gel kann beträchtliche Mengen Kristallwasser verlieren, bevor eine Anhydrid-Phase röntgenographisch nachweisbar ist. Andererseits entwickelt sich der kristalline Ordnungszustand der Böhmit-Gel-Zersetzungsprodukte viel langsamer als der der Oxyde, die durch thermische Spaltung des kristallisierten Böhmits erhalten werden. Die Phase, die wir mit Θ' bezeichnet haben, wird darum während der Entwässerung nicht beobachtet. Bei 800 °C, nämlich im Stabilitätsbereich von Θ'-Aluminiumoxyd, liefert das Entwässerungsprodukt des Gels ein Röntgendiagramm, welches dem ähnlich ist, das der kristallisierte Böhmit beim Erhitzen auf 450 °C gibt.

Diskussion und Zusammenfassung

Die gleichzeitige Anwendung von Thermogravimetrie, Texturuntersuchungen und Methoden zur Identifizierung der kristallinen Phasen ermöglicht die genaue Verfolgung und Beschreibung der fortschreitenden Wasserabspaltung der drei in dieser Arbeit untersuchten Aluminiumoxydhydrate sowie der so entstandenen festen Substanzen. Die durch diese kombinierte Versuchstechnik erhaltenen Resultate erlauben einige Schlüsse auf die Natur und die Organisation der Aluminiumoxyde die für die Adsorption und die Katalyse verantwortlich sind.

Adsorbentien

Die adsorbierenden Aluminiumoxyde sind feste Substanzen mit maximaler Oberfläche, die durch partielle Wasserabspaltung aus gewissen Aluminiumoxydhydraten erhalten werden. Dabei muß die Entwässerung so geleitet werden, daß der Gehalt an konstitutionell gebundenem Wasser bis auf 6 bis 9% reduziert wird. Als Ausgangsprodukte dienen Hydrargillit sowie gelatinöse Aluminiumoxyde. Auch Bauxite, die Aluminiumoxyde in Form von Hydrargillit enthalten, können zu guten Adsorbentien führen. Dagegen liefern kristallisierter Böhmit und Bauxite, die Böhmit enthalten, keine Adsorbentien von vergleichbaren Eigenschaften.

Wie aus den oben aufgeführten Versuchen ersichtlich ist, besitzt der Hauptbestandteil der für die Adsorption aktiven Phase (6 bis 9% Wasser) das Kristallgefüge von Böhmit, obwohl der Wassergehalt sehr viel niedriger ist (er kann auf 2Al₂O₃·H₂O sinken), als die Formel des Monohydrats zuläßt. Es bleibt die Architektur dieses Festkörpers zu besprechen. Vor allem muß erinnert werden, daß die Elektronenbeugung auf eine wasserfreie Phase, die in den Grenzflächenschichten lokalisiert wäre, hinzuweisen scheint. Von besonderen Interesse ist aber die diskontinuierliche Kleinwinkelstreuung, die wir bei den Spaltungsprodukten des kristallisierten Hydrargillits festgestellt haben.

Im allgemeinen ist die Röntgenstrahlenstreuung bei kleinem Winkel auf Unterschiede in der Elektronendichte

zurückzuführen. Die einfachste Hypothese besteht also in der Annahme, daß die Bauelemente, die die Kleinwinkelstreuung hervorrufen, eine größere Elektronendichte als Böhmit haben und so seine Entwässerungsprodukte darstellen dürften. Ferner ist anzunehmen, daß diese Bauelemente im Kristall eine reguläre Anordnung aufweisen. Ein ungeordnetes System würde eine kontinuierliche Kleinwinkelstreuung hervorrufen, und eine gut abgegrenzte Interferenz wäre unter diesen Bedingungen nicht zu beobachten²⁰⁾.

In diesem Zusammenhang muß betont werden, daß *Turkevich*²¹⁾ die Schichtstruktur der Böhmit-Kristalle mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen nachgewiesen hat. Ferner haben *Thibon*, *Charrier* und *Tertian*⁴⁾ gezeigt, daß die Entwässerung von großen Hydrargillit-Kristallen deren Habitus nicht verändert. Die bei der thermischen Behandlung entstandenen Mikrokristalle von entwässertem Aluminiumoxyd, sind in Schichten gelagert, die kristallographisch genau orientiert sind. Einige von uns unternommene Versuche bestätigen diesen Befund.

Die Schichtstruktur der Spaltprodukte des grobkristallinen Hydrargillits kann somit als bewiesen gelten, und es ist nicht verwunderlich, daß die Feinbauelemente, die zur Kleinwinkelstreuung Anlaß geben, regelmäßig im Festkörper verteilt sind.

Wenn die Entwässerung über die optimale Zusammensetzung (0,5 H₂O/Al₂O₃) fortgesetzt wird, beobachtet man die progressive Verminderung des Durchmessers der Kleinwinkelinterferenz. Sie verschwindet oder geht vielmehr in die kontinuierliche Kleinwinkelstreuung über, sobald der Wassergehalt unter 0,5 H₂O/Al₂O₃ sinkt. Diese Erscheinung ist mit einem Wachsen der Primärteilchen des entwässerten Oxyds zu deuten und geht natürlich mit einer Verminderung der spezifischen Oberfläche einher (vgl. Tab. 1). Gleichzeitig tritt die Streulinie bei 2,12 Å in Erscheinung, die für die α'-Aluminiumoxyd charakteristisch ist. Zusammenfassend kann also behauptet werden, daß die von Hydrargillit-Kristallen gewonnenen Adsorbentien neben Böhmit, Primärteilchen einer Anhydrid-Phase enthalten dürften, die jedoch zu klein sind, oder eine zu wenig definierte Atomanordnung besitzen, um Weitwinkelstreuung zu erzeugen.

Diese feste Substanz, die wir im folgenden mit „Defizitär-Böhmit“ bezeichnen wollen, besitzt somit einen sehr komplizierten Aufbau, und es bedarf noch vieler Untersuchungen, um ihre Architektur aufzuklären. Es ist auch zu bemerken, daß die oben aufgeführte Auslegung so lange einen hypothetischen Charakter behalten wird, als es nicht möglich sein wird, mit größerer Genauigkeit ein entwässertes oder beinahe entwässertes Aluminiumoxyd neben dem Böhmit nachzuweisen und seine Konzentration zu bestimmen.

Es ist möglich, daß auch die im Vakuum erhaltenen Temperungsprodukte des kristallisierten Böhmits eine gewisse Menge dieser Phase enthalten. In der Tat beobachtet man, wie schon früher erwähnt wurde, für einige Präparate eine Röntgeninterferenz bei ungefähr 50 Å, jedoch ist die Entwicklung von „Defizitär-Böhmit“ durch die notwendige erhöhte Temperatur für die Zersetzung des kristallisierten Böhmits wesentlich beeinträchtigt.

Im Gegensatz zu Hydrargillit wird bei dem Böhmit-Gel in allen Entwässerungsstadien nur die kontinuierliche Kleinwinkelstreuung beobachtet. Eine Schichtstruktur ist

²⁰⁾ Eine weitere Analyse der Kleinwinkelstreuung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Wir begnügen uns somit nur mit einer allgemeinen Auslegung, umso mehr als eine eingehende Besprechung demnächst veröffentlicht wird.

²¹⁾ *Turkevich*, J. chem. Physics 13, 235 [1945]; *Turkevich* u. *Hillier*, Anal. Chem. 21, 415 [1949].

somit nicht vorhanden und wir müssen uns das Gel als ein korpuskuläres Gebilde mit völlig ungeordneten Bauelementen vorstellen. Die Texturuntersuchungen mit anderen Versuchsmethoden führen zum gleichen Schluß und es sei in diesem Zusammenhang an die Arbeiten von *Fricke* und *Mitarbb.*³⁾ erinnert.

Abschließend muß hervorgehoben werden, daß die Textur der Adsorbentien ohne Zweifel die Eigenschaften derselben, wie Hitzebeständigkeit, spezifische Aktivität usw., beträchtlich beeinflußt. Die größere Temperaturbeständigkeit der Zersetzungsprodukte des Böhmit-Gels gegenüber denen des Hydrargillits dürfte in dem sehr verschiedenen Aufbau dieser Festkörper ihre Ursache finden.

Endlich bleibt noch der thermodynamische Charakter der Zersetzung der drei untersuchten Hydrate zu besprechen. Die thermogravimetrischen Kurven (Bild 2, 4 und 6) stellen nicht die Gleichgewichte der Spaltungsreaktion dieser Hydroxyde dar, sondern charakterisieren lediglich die Umwandlungsmöglichkeiten des Systems. Obgleich der aus Hydrargillit entstehende Böhmit sowie der kristallisierte Böhmit, gemäß einem monovarianten Prozeß (bei konstanter Temperatur) zu weniger hydratisierten festen Produkten führen, ist die entsprechende Umwandlung des Böhmit-Gels bivariant. Der Einfluß der Ausgangsphase verliert sich jedoch für die immer bivariente Umwandlung der adsorbierenden Aluminiumoxyde in entwässertes Aluminiumoxyd. Es ist wahrscheinlich, daß dies durch die Bildung fester Phasen veränderlicher Zusammensetzung erklärt werden kann. Dieser Mechanismus ist schon häufig angenommen worden und vor kurzem haben de *Boer* und *Houben*²⁾ hier einen interessanten Beitrag geliefert.

²⁾ de *Boer* u. *Houben*: Communication au Colloque sur les Réactions dans l'Etat Solide, Göteborg, Schweden, Juni 1952.

Katalysatoren

Die aus Aluminiumoxydhydraten hergestellten Kontaktmassen sind fast völlig entwässerte Substanzen, die immerhin noch ein wenig (meist um 1%) konstitutionell gebundenes Wasser enthalten. Die gebräuchlichen Herstellungsmethoden gehen fast alle von Hydrargillit aus. Die gelatinöse Aluminiumoxyde oder -oxydhydrate werden viel weniger angewandt und über die Verwendung von kristallisierten Böhmit ist bis jetzt nichts bekannt.

Es ist anzunehmen, daß für die katalytische Aktivität die reguläre Anordnung der Strukturelemente, die für die Spaltprodukte des Hydrargillits beobachtet werden kann, eine gewisse Rolle spielt. Es sei erinnert, daß die in der Katalyse sehr wenig gebrauchten Gele diese Struktureigentümlichkeit nicht aufweisen, und daß sie bei den Entwässerungsprodukten des kristallisierten Böhmits (die allerdings auch wegen der relativ kleinen spezifischen Oberfläche ungeeignet sein dürften) während der thermischen Behandlung zerstört wird.

Andererseits ist nicht zu vergessen, daß die katalytische Aktivität mit der Feinstruktur des Oxyds zusammenhängen kann. Es ist wohl zu beachten, daß die von Hydrargillit hergestellten Katalysatoren Gemische von η - und α' -Aluminiumoxyd sind und daß die letztgenannte Phase für die Spaltprodukte des Böhmit-Gels nicht beobachtet wird. Es bliebe die katalytische Aktivität der verschiedenen kristallinen Modifikationen des Aluminiumoxyds zu untersuchen und insbesondere die Aktivität der α' -Phase, die zu diesem Zwecke rein dargestellt werden müßte.

Die Autoren möchten nicht versäumen, dem „Centre National de la Recherche Scientifique“ und der „Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Acieres Electriques d'Ugine“ für die Unterstützung dieser Arbeit vielmals zu danken.

Eingeg. am 22. April 1953 [A 499]

Neue Desoxyzucker als Bausteine von Polysaccharid-Symplexen gramnegativer Bakterien – Tyvelose und Abequose

Von Prof. Dr. O. WESTPHAL, Dr. O. LÜDERITZ, Dr. I. FROMME und Dr. N. JOSEPH

Aus dem Dr. A. Wander-Forschungsinstitut, Säckingen/Baden

In den Lipopolysacchariden von *Salmonella typhi* O 901 und *Salmonella abortus equi* wurden als bisher nicht bekannte Zuckerbausteine Tyvelose und Abequose gefunden. Es sind stereoisomere Methylaldosen der Formel $C_6H_{12}O_4$. Ihre Konstitution wird diskutiert.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über bakterielle Reizstoffe haben wir eine Reihe von Lipopolysacchariden (Endotoxine) aus verschiedenen gramnegativen Bakterien extrahiert¹⁾, hochgereinigt und analysiert²⁾. Die wasserlöslichen, hochmolekularen³⁾ Substanzen bestehen aus einer phosphorylierten Polysaccharid- und einer lipoidalen Komponente²⁾. Ihre intravenöse Injektion führt beim Tier (Kaninchen) und Mensch bereits in Dosen von 0,001–0,01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ zu starken Reizwirkungen wie Fieber, Verschiebungen im weißen Blutbild, Mobilisierung endogener Wirkstoffe usw.⁴⁾, weshalb derartige Stoffe bekanntlich auch praktisch-therapeutische Bedeutung besitzen.

¹⁾ O. Westphal, O. Lüderitz u. F. Bister, Z. Naturforsch. 7b, 148 [1952].

²⁾ O. Westphal, O. Lüderitz, E. Eichenberger u. W. Keiderling, ebenda 7b, 536 [1952]; O. Lüderitz u. O. Westphal, ebenda 7b, 136, 548 [1952].

³⁾ G. Schramm, O. Westphal u. O. Lüderitz, ebenda 7b, 594 [1952].

⁴⁾ O. Westphal, diese Ztschr. 64, 314 [1952]; O. Westphal u. O. Lüderitz, Dtsch. Med. Wschr., Allergie-Blg. 2, 17 [1953].

Bei der Analyse von Hydrolysaten einiger Lipopolysaccharide aus den Glattformen gramnegativer Bakterien (*Salmonella typhi* O 901, *S. abortus equi*, *S. enteritidis*, *S. paratyphi B*, *E. coli* 111 B 4 u. a.) haben wir papierchromatographisch neben Aminohexosen, Hexosen, Pentosen, und Methylpentosen bisher unbekannte Zucker gefunden^{4,5)}, welche sich durch hohe R_F -Werte auszeichnen („schnelle Komponenten“); (Bild 1, s. S. 556). Die R_{th} -Werte für diese Zucker*) betragen für die „schnelle Komponente“ aus *S. typhi* O 901 1,29, für jene aus *S. abortus equi* 1,16, aus *S. enteritidis* 1,28, aus *S. paratyphi B* 1,16 und aus *Coli* 111 B 4 (nicht in Bild 1 aufgetragen) 1,15. Die neuen Zucker geben die für Aldosen typischen Reaktionen. In Hydrolysaten des O-spezifischen Polysaccharids von *S. typhi* O 901 hat kürzlich A. M. Staub⁶⁾ ebenfalls eine

⁵⁾ Vortr. von O. Lüderitz auf d. VI. Internat. Mikrobiologen-Kongreß, Rom, 7. IX. 1953.

^{*} Die R_{th} -Werte beziehen sich auf 1-Rhamnose = 1,00 (Pyridin/Butanol/Wasser).

⁶⁾ G. Pon u. A. M. Staub, Bull. Soc. chim. biol. 34, 1132 [1952].