

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

70. Jahrgang · Nr. 13 · Seite 383—418 · 7. Juli 1958

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Untersuchungen über mikroporöse Salz- und Oxyd-Systeme

Von Prof. Dr. J. H. de BOER

Technische Hochschule in Delft und Staatsmijnen in Limburg, Zentrallaboratorium, Geleen, Holland

Drei Arten mikroporöser Filme werden beschrieben: Lamellare Salzfilme, Aluminiumoxyd und Kieselgel. Während die Schichtenstruktur der Salzfilme durch Sublimation entsteht, bildet sich das Poresystem des Aluminiumoxyds durch Dehydratation der Hydroxyde und das des Kieselgels durch Kondensation der Kieselsäure. Oberflächeneigenschaften und Adsorptionsverhalten der Systeme werden untersucht.

### I. Mikroporöse Salzschichten

#### A. Vakuumsublimierte Salzschichten

Von 1928 bis zum letzten Weltkrieg haben wir die Struktur dünner Salzfilme, die durch Sublimation im Vakuum entstehen, eingehend untersucht<sup>1</sup>). Die praktische Anwendung dünner Salzschichten in Glühlampen mit Metallfäden machte es wünschenswert, ihre physikalische Wirkung auf Atome oder Moleküle, die auf sie auftreffen oder sich auf ihnen ablagern, zu studieren<sup>2</sup>). Mit Hilfe der Salzfilme läßt sich die Schwärzung der Birnen durch verdampfendes Wolfram wesentlich herabsetzen.

Das Salz, z. B.  $\text{CaF}_2$ , wird gewöhnlich in Mengen von 1 mg auf den Wolfram-Faden gebracht und im Vakuum durch Erhitzen des Fadens bis etwa 2000 °C auf die Birnenwand aufgedampft. Die Filme vermögen viele Stoffe, z. B. Jod, zu adsorbieren<sup>3</sup>). Sie werden dabei homogen gefärbt, so daß die Farbe des adsorbierten Materials wahrgenommen und das Absorptionsspektrum gemessen werden kann<sup>4</sup>). Die Salzschichten selbst sind unsichtbar, auch in UV-Licht, so daß sie für Untersuchungen der Lichtabsorption adsorbiert Stoffe geeignet sind<sup>5</sup>).

Bei der Jod-Adsorption wird nur ein monomolekularer Überzug gebildet<sup>6</sup>). Daß man trotzdem die Farbe des adsorbierten Jods deutlich erkennt, ist der Laminarstruktur der Salzfilme zuzuschreiben, wobei viele Monomolekularschichten des adsorbierten Stoffes hintereinander in der Lichtbahn angeordnet sind. Wird z. B. 1 mg  $\text{CaF}_2$  auf 100  $\text{cm}^2$  Glas aufgedampft, so erhält man einen Salzfilm, der aus durchschnittlich 12 Schichten der Dicke von 25 Å besteht. Da jede Schicht auf beiden Seiten eine Adsorptionsfläche aufweist, befinden sich 24 aufeinanderliegende Unimolekularschichten auf der Glaswand. Durch zwei Glaswände sehen wir also 48 Unimolekularschichten.

<sup>1</sup>) Siehe u. a. J. H. de Boer: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Joh. Amb. Barth-Verlag, Leipzig 1937, Kap. VIII.

<sup>2</sup>) J. H. de Boer, Proc. Roy. Soc. Sci. [Amsterdam] 31, 906 [1928].

<sup>3</sup>) J. H. de Boer, Physica 8, 145 [1928]; Z. physik. Chem. 13 B, 134 [1931]; 14 B, 149 [1931]; 14 B, 457 [1931].

<sup>4</sup>) J. H. de Boer und J. F. H. Custers, Z. physik. Chem. 21 B, 208 [1933]; J. F. H. Custers u. J. H. de Boer, Physica 3, 1021 [1936].

<sup>5</sup>) J. H. de Boer, Z. physik. Chem. 16 B, 397 [1932]; J. H. de Boer u. J. F. H. Custers, ebenda 25 B, 238 [1934]; J. F. H. Custers u. J. H. de Boer, Physica 3, 407 [1936].

<sup>6</sup>) J. H. de Boer, Z. physik. Chem. 15 B, 300 [1932]; 17 B, 161 [1932]; 20 B, 11 [1933].

Eine optische Untersuchung durch Coper, Trommer und Zocher<sup>7</sup>) gab eine schöne Bestätigung der von uns aus Adsorptionsmessungen abgeleiteten Laminarstruktur. Sie fanden eine ausgesprochene Formdoppelbrechung, die auf Plättchen hinwies. Ihre  $\text{CaF}_2$ -Filme waren überdies so dick (sie wurden durch Verdampfung von  $\text{CaF}_2$  aus einem Platintiegel und Kondensation auf einem Glasplättchen hergestellt), daß sie Röntgendiffraktionsaufnahmen herstellen konnten, die auf eine Vorzugsorientierung hinwiesen, wobei eine [111]-Richtung praktisch senkrecht zur Aufspannfläche stand; die Lamellen sind mit [111]-Flächen parallel zum Auffangplättchen orientiert.

Die orientierte Laminarstruktur der von uns benutzten dünnen  $\text{CaF}_2$ -Filme konnte durch Elektronenbeugungsversuche<sup>8</sup>) bestätigt werden, aus denen hervorging, daß die flachen Schichten ungefähr senkrecht zu der Richtung des den Film bildenden  $\text{CaF}_2$ -Dampfstrahles und parallel zu der tragenden Glaswand angeordnet sind.

#### B. Bestimmung der Oberflächengröße

Hierzu standen mehrere Methoden zur Verfügung. Alizarin<sup>9</sup>) z. B. wird in Dampfform von den Salzfilmen adsorbiert. Bei etwa 100 °C findet nur eine physikalische Adsorption statt, wobei der Salzfilm braungelb wird. Oberhalb 100 °C und schnell bei 350—400 °C aber reagiert das adsorbierte Alizarin mit der Oberfläche des Films, wobei Fluorwasserstoff frei und der  $\text{CaF}_2$ -Film rot wird. Nach eingehenden Untersuchungen<sup>10</sup>) beschränkt sich diese Reaktion auf die äußere Oberfläche. Jede Alizarin-Molekel wird mit ihren beiden OH-Gruppen an zwei Fluor-Ionen der Salzfilmoberfläche adsorbiert. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen als 100 °C werden diese Fluor-Ionen zusammen mit den Wasserstoff-Ionen der OH-Gruppen von Alizarin als Fluorwasserstoff ausgetrieben und ein klarer, stabiler, monomolekularer Film von Alizarin-Ionen bleibt auf dem Salzfilm zurück, von dem die äußeren Fluor-Ionen abgestreift sind. Bei der Untersuchung von  $\text{BaCl}_2$ -Filmen konnten sowohl die ausgetriebene HCl-Menge als auch die chemisch adsorbierte Alizarin-Menge bestimmt und aus ihnen die Oberflächengröße des Filmes abgeleitet

<sup>7</sup>) K. Coper, L. Trommer u. H. Zocher, Z. Elektrochem. 37, 571 [1931].

<sup>8</sup>) W. G. Burgers u. C. J. Dippel, Physica 1, 549 [1934].

<sup>9</sup>) J. H. de Boer, Z. physik. Chem. 15 B, 281 [1932]; 15 B, 300 [1932].

werden. Es war leider nicht möglich, auf diese Weise die Oberfläche von Fluorid-Filmen zu bestimmen, da Fluorwasserstoff das Glas anätzt, welches dann ebenfalls Alizarin chemisch adsorbiert.

Adsorbierte Wasser-Moleküle zeigen ähnliche Reaktionen<sup>10</sup>). Die erste auf einem  $\text{CaF}_2$ -Film befindliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Schicht ist so fest mit diesem Film verbunden, daß sie auf keinerlei Weise unverändert entfernt werden kann. Beim Erhitzen bildet sich Fluorwasserstoff und die  $\text{F}^-$ -Ionen der Oberfläche werden durch  $\text{OH}^-$ -Ionen ersetzt. Deren Menge kann nach der Reaktion durch Titrieren mit Säure bestimmt und so die Oberflächengröße gemessen werden.

Die fest mit dem Film verbundene erste  $\text{H}_2\text{O}$ -Schicht kann auch dadurch bestimmt werden, daß man Cs-Dampf einwirken läßt. Es bilden sich  $\text{H}_2$  und Cäsiumoxyd, deren Mengen ermittelt werden können.

Auch die Adsorption von atomarem Wasserstoff<sup>11</sup>) konnte für die Bestimmung der Oberflächengröße angewandt werden, allerdings nur bei dünnen Filmen. Bei größeren Salzmengen blieb die Adsorption infolge des lamellenartigen Aufbaues der Salzschichten zurück, da die Wasserstoff-Atome das Innere der Salzoberfläche nicht erreichen konnten.

Da die Jod-Adsorption nur zu monomolekularen Adsorptionsschichten führte, konnte die Oberflächengröße auch jodometrisch bestimmt werden.

Bei all diesen Methoden zeigte sich, daß die Salzschicht-Oberflächen von einigen Hundert  $\text{m}^2$  je g Salz aufweisen. Sie sind also von derselben Größenordnung wie die vieler moderner Katalysatoren.

### C. Lichtabsorption adsorbiert Moleküle

Aus Untersuchungen über die Lichtabsorption ergab sich, daß immer die negativen Ionen ( $\text{F}^-$  oder  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Br}^-$ ) die Außenseite der Filme bilden. Die starke Adsorption aller Moleküle mit OH-Gruppen ist darauf zurückzuführen. Wir haben eine starke Änderung der Farbe und damit auch des Absorptionsspektrums gefunden, wenn Alizarin von einem physikalisch adsorbierten in einen chemisch adsorbierten Zustand versetzt wurde. Aber auch die Absorptionsspektren (Farben) physikalisch adsorbiert Moleküle haben sich wesentlich geändert<sup>12</sup>).

So zeigt an  $\text{CaF}_2$  adsorbiertes Phenolphthalein ziegelrote Farbe (Absorptionsmaximum: 475  $\mu\text{m}$ ), an  $\text{BaF}_2$  adsorbiertes hingegen violettrote Farbe (Absorptionsmaximum: 536  $\mu\text{m}$ ). Von p-Nitrophenol werden zwei Schichten aufeinander adsorbiert<sup>5</sup>); die erste Schicht, die direkt an den Fluor-Ionen des Salzfilms adsorbiert ist, weist ein merklich verschobenes Absorptionsspektrum auf, während das der zweiten Schicht dem des freien p-Nitrophenols annähernd gleichkommt. Die zweite Schicht beginnt sich bereits zu bilden, ehe sich die erste Schicht vollständig abgelagert hat.

### D. Sinterungserscheinungen

Die mittlere Dicke der Lamellen der Salzfilme ist augenscheinlich immer gleich<sup>13</sup>). Für  $\text{CaF}_2$  bedeutet dies eine Dicke von sechs bis sieben Molekülen. Die spezifische Oberfläche der Filme ist dem Gewicht der Filme proportional. Werden die Salzfilme jedoch über 100 °C erhitzt, so verringert sich die z. B. an Hand der Jod-Adsorption gemessene Oberfläche<sup>14</sup>), und zwar bei 150 °C bis auf 80%, bei

<sup>10</sup>) J. H. de Boer u. C. J. Dippel, ebenda 25 B, 399 [1934].

<sup>11</sup>) J. H. de Boer u. J. J. Lehr, ebenda 24 B, 98 [1934]; J. H. de Boer u. J. van Steenis, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 55 B, 572, 578, 587 [1952].

<sup>12</sup>) J. H. de Boer, Z. Elektrochem. 44, 488 [1938].

<sup>13</sup>) C. J. Dippel u. J. H. de Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 1087 [1938].

<sup>14</sup>) J. H. de Boer u. C. J. Dippel, Z. physik. Chem. 27 B, 198 [1933].

200 °C bis auf etwa 55% und bei 300 °C bis auf etwa 10% der früheren Größe. Dabei bleibt der Film völlig klar und durchsichtig. Beim Erhitzen der Filme auf höhere Temperaturen, z. B. 350–400 °C, werden sie jedoch undurchsichtig, und es werden kleine neue Kristalle sichtbar. Diese Umwandlung wird durch geringe von den Glaswänden herrührende Wassermengen verursacht oder wenigstens beschleunigt und kann als Rekristallisation bezeichnet werden. Die Abnahme der Oberfläche bei Temperaturen von 100 bis 350 °C ist jedoch anderer Natur. Es zeigt sich, daß dieser Sinterungsprozeß bloß auf das Zusammenkleben der Flächen der einzelnen Lamellen beschränkt ist, ohne daß dadurch der innere kristallinische Aufbau der Schichten zerstört wird. Ist während dieses Sinterungsvorgangs Jod vorhanden, so kann es zwischen die zusammenklebenden Flächen eingeschlossen werden. Normal adsorbiertes Jod desorbiert sehr schnell, wenn der Jod-Dampfdruck auf  $p = 0$  herabgesetzt wird; die gelbe Farbe eines in Anwesenheit von Jod-Dampf gesinterten  $\text{BaCl}_2$ -Films aber verschwand bei einem Jod-Dampfdruck von  $p = 0$  auch nach zehn Tagen nicht.

### E. Entsinterung durch Cäsium-Adsorption

Die Cäsium-Adsorption gelingt sehr gut an diesen Salzfilmen. Sie weicht in einigen bemerkenswerten Punkten von der Jod-Adsorption ab<sup>15</sup>). Cäsium ergibt zunächst eine vielmolekulare Adsorption. Bei  $\text{CaF}_2$ -Filmen können maximal drei Schichten von Cäsium-Atomen adsorbiert werden, was bedeutet, daß eine Schichtung der Dicke von sechs Cäsium-Atomen bei dem Druck von gesättigtem Cäsium-Dampf den Raum zwischen den einzelnen Salzlamellen ausfüllt. Der Zwischenraum beträgt somit etwa 30 Å und entspricht mithin der Dicke der plattenförmigen Filmschichten.

Es stellt sich weiter heraus, daß zwischen der Adsorption von Cäsium an einer gesinterten und an einer nicht gesinterten Fläche keine Unterschiede vorliegen. Nur bei Rekristallisation ( $> 350$  °C) läßt die Cäsium-Adsorption nach. Offenbar bahnen sich die Cäsium-Atome einen Weg zwischen den Schichten, die nach dem Sinterungsprozeß zusammengeklebt sind und drängen diese wieder auseinander<sup>16</sup>). Da das  $\text{CaF}_2$ -Gitter kein Cäsium aufnimmt, ist hierdurch bewiesen, daß die Schichten nach dem Zusammenkleben während des Sinterungsvorgangs nicht zu einem einzigen Kristallgitter aneinanderwachsen. Die Kräfte, welche die Flächen der Schichten zusammenhalten, sind mit den van der Waalschen Kräften zu vergleichen und viel schwächer als die elektrostatischen Bindungskräfte im Gitter. Die Adsorption von Cäsium ergibt eine interlamellare Quellung. Wenn nach einer solchen interlamellaren Quellung eines gesinterten  $\text{CaF}_2$ -Films das Cäsium bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (z. B. bei Zimmertemperatur durch metallisches Pb)<sup>17</sup>) sorgfältig entfernt wird, bleibt die Lamellarstruktur des  $\text{CaF}_2$ -Films geöffnet. Die Jod-Menge, die adsorbiert werden kann, erreicht wieder ihren früheren Wert. Die vorher durch den Sinterungsprozeß bis auf z. B. 8% ihrer ursprünglichen Größe herabgesetzte Oberfläche steht wieder völlig zur Verfügung. Die Quellung durch Cäsium hebt den Sinterungsprozeß vollständig auf und kann daher als eine „Entsinterungserscheinung“ bezeichnet werden.

<sup>15</sup>) J. H. de Boer u. C. J. Dippel, ebenda 27 B, 278 [1933].

<sup>16</sup>) C. J. Dippel u. J. H. de Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 317 [1938].

<sup>17</sup>) J. H. de Boer, J. F. H. Custers u. C. J. Dippel, Physica 1, 935 [1934].

## F. Vorbedingungen für die Bildung mikroporöser Salzsysteme

Viele Salze geben durch Sublimation im Vakuum mikroporöse Salzfilme, z. B. sämtliche Alkalihalogenide, Erdalkali-halogenide, andere Fluorsalze wie  $\text{PbF}_2$  oder komplexe Fluorsalze wie  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Alle diese Filme werden bei Adsorption von Jod braun und bei Adsorption von Cäsium blau gefärbt<sup>18)</sup>.

Andere Salze wie  $\text{AgCl}$  oder Oxyde wie  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergeben beim Aufdampfen auf eine Glaswand keine mikroporösen Ablagerungen und keine Braun- oder Blaufärbung bei Adsorption von Jod bzw. Cäsium. Verwendet man dagegen diese Salze in Puderform, so werden die Farben sofort sichtbar. Anscheinend ergeben nur Verbindungen, deren Moleküle in gasförmigem Zustand ionisch sind, mikroporöse Systeme bei Sublimation im Hochvakuum<sup>19)</sup>. Sind die Moleküle in gasförmigem Zustand kovalent, so zeigen die Ablagerungen, welche möglicherweise ionisch sind, offenbar keine Lamellarstruktur. Wird Siliciumdioxid jedoch nicht im Hochvakuum sondern in einer Atmosphäre von z. B. 0,2 mm Argon aufgedampft, so wird die Ablagerung bei Zusatz von Jod sofort braun<sup>18)</sup>. In einer solchen Gasatmosphäre verbinden sich die Moleküle zu sehr kleinen Partikeln, ehe sie auf die Gasoberfläche auftreffen, der Niederschlag weist dann eine große Adsorptionsfläche auf.

## II. Aluminiumoxyd

### A. Der Abbau von Aluminiumhydroxyden

Mikroporöse Oxyd-Systeme werden nicht durch Sublimieren sondern nach anderen Methoden hergestellt. Wir wählen Aluminiumoxyd als erstes Beispiel und bedienen uns dabei einer Nomenklatur, die Anfang 1957 gemeinsam von deutschen und niederländischen Sachverständigen vereinbart wurde<sup>20)</sup>.

Mikroporöses Aluminiumoxyd kann durch Dehydratation der verschiedenen Modifikationen der Aluminiumhydroxyde hergestellt werden. Die Trihydroxyde (abgekürzt: Hydroxyde) Hydrargillit (Gibbsit), Bayerit und die neuerdings gefundene dritte Form, für die der Name Nordstrandit vorgeschlagen wird, werden durch Erhitzen unter Wasserverlust in mehr oder weniger wasserfreie Aluminiumoxyde umgesetzt, die eine stark entwickelte Oberfläche aufweisen.

### B. Innere hydrothermale Umsetzungen

Allerdings ist es lange unerklärt geblieben, daß sich während der Dehydratation der Hydroxyde  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  nicht ein, sondern mindestens zwei neue Stoffe bilden.

So ergibt Hydrargillit beim Erhitzen auf 200 bis 225 °C das Oxyhydroxyd Böhmit und ein stärker entwässertes Abbau-Produkt, das als  $\chi$ -Form bezeichnet wird, während nach weiterem Erhitzen auf 450 °C auch die  $\gamma$ -Form der Abbau-Produkte anfällt. Bayerit ergibt ebenfalls Böhmit und die  $\gamma$ -Form. Nach eingehenden Untersuchungen ist dieses Verhalten darauf zurückzuführen, daß zu Anfang der Dehydratation das Wasser schwer aus dem Innern der Körner entfernt wird<sup>21)</sup>. Beim Hydrargillit bilden sich die drei Produkte Böhmit, die  $\chi$ - und die  $\gamma$ -Form in drei gesonderten Stufen. Dies zeigt schon die Kurve, welche den

Wassergehalt als Funktion der Erhitzungstemperatur darstellt (Bild 1). Noch deutlicher erscheint dies in der Differentialkurve, wobei  $d(\% \text{H}_2\text{O})/dT$  als Funktion der

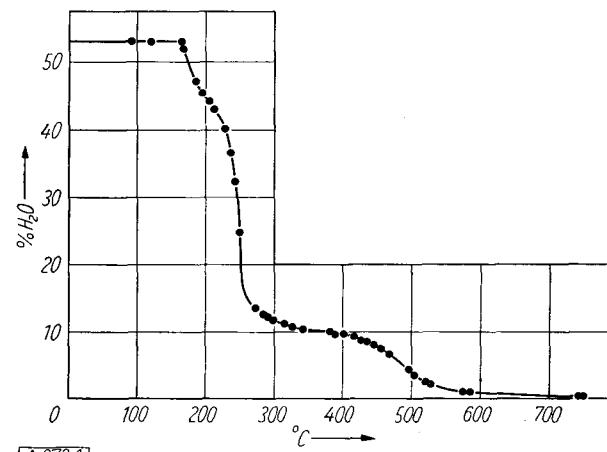


Bild 1. Wassergehalt als Funktion der Erhitzungstemperatur des Hydrargillits

Temperatur dargestellt wird (Bild 2). Eine ähnliche Kurve erhält man durch Differentialthermoanalyse, wobei sich auch zeigt, daß bei der Umsetzung des Hydrargillits in sämtlichen drei Stufen Wärme aufgenommen wird. Wenn man genügend kleine Körner oder gesondert liegende Einkristallplättchen erhitzt (es kommt besonders bei natürlichem Hydrargillit vor) so bildet sich kein Böhmit und man erhält nur ein Maximum in der Differentialthermoanalyse. Wie unsere Untersuchungen ergaben,

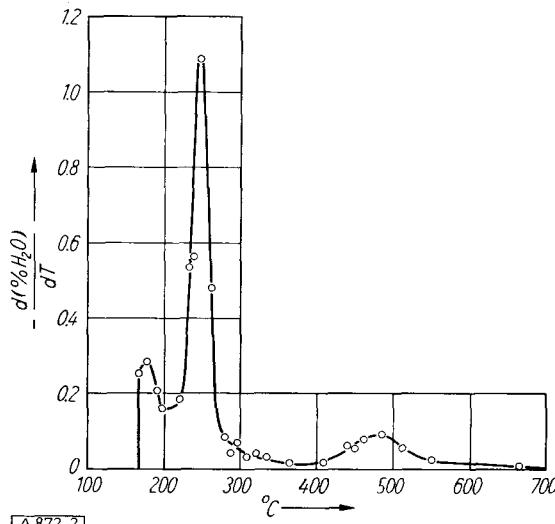


Bild 2. Aus Bild 1 abgeleitete Differentialkurve

beginnt die normale Umsetzung von Hydrargillit zu der  $\chi$ -Form der Abbau-Produkte bei etwa 160–165 °C an einigen aktiven Stellen innerhalb der Körner (und gleichfalls der Oberfläche)<sup>22)</sup>. Die geringfügige bei dieser normalen Dehydratation freiwerdende Wassermenge kann nicht schnell genug aus dem Innern der Körner entweichen. Es ergibt sich eine verhältnismäßig hohe Wasserdampfspannung. Unter solchen Verhältnissen wird Hydrargillit in Böhmit und Wasser aufgespalten<sup>23)</sup>. Eine hydrother-

<sup>18)</sup> J. H. de Boer u. J. F. H. Custers, ebenda 4, 1017 [1937].

<sup>19)</sup> J. H. de Boer, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49 B, 1103 [1946].

<sup>20)</sup> Zusammentreffen in Münster (Westfalen) am 31. März 1957. Über die dort vereinbarte Nomenklatur vgl. Z. anorg. allg. Chem. 293, 34 [1957].

<sup>21)</sup> J. H. de Boer, J. M. H. Fortuin u. J. J. Steggerda, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 57 B, 170 [1954]; 57 B, 434 [1954].

<sup>22)</sup> Bei dem Zusammentreffen in Münster<sup>20)</sup> hat W. Hättig in einem Vortrag berichtet, daß die Umsetzung bereits unterhalb 100 °C erfolgt, auf jeden Fall aber oberhalb 60 °C. Neue Untersuchungen haben dies bestätigt.

<sup>23)</sup> C. J. van Nieuwenburg u. H. A. J. Pieters, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 31 [1929]; A. W. Laubengayer u. R. S. Weisz, J. Amer. chem. Soc. 65, 247 [1943].

male Behandlung von Hydrargillit (auch von Bayerit oder einem anderen Aluminiumoxyd) bei etwa 165 °C in gesättigtem Dampf (7,5 kg/cm<sup>2</sup>) ergibt verhältnismäßig gut kristallisierten Böhmit<sup>23)</sup>.

Unsere Erklärung wurde seitdem auch von anderer Seite hervorgehoben<sup>24)</sup>, bzw. bestätigt<sup>25)</sup>.

Während der im Innern auftretenden Reaktion



wird mehr Wasser frei, das die innere hydrothermale Umsetzung beschleunigt. Dadurch steigt der Wasserdruck, und das Wasser wird zum Austritt gezwungen. Vorher ist bereits ein Teil des Wassers wegdiffundiert und so sind in diesen Entwicklungsstadien (bei Wassergehalten zwischen 53 und 44,5 %, bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) die spezifischen Volumina der Proben ihrer Zusammensetzung entsprechend zu groß geworden. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß die Körner einige leere Räume aufweisen, die für die meisten Moleküle nicht einfach zugänglich sind. Lediglich Wasser- und bis zu einem gewissen Grad auch Methylalkohol-Moleküle können zum Innern der Körner durchdringen, wahrscheinlich nach einem Mechanismus, ähnlich dem von Cäsium bei gesinterten Salzfilmen. Eine normale Bestimmung der Oberflächengröße, entweder mit Laurinsäure aus Pentan-Lösungen oder mit  $\text{N}_2$  (BET-Methode) ergibt, daß keine große, innere Oberfläche für Adsorption verfügbar ist. Eine Desorptionskurve von  $\text{N}_2$  bei niedriger Temperatur weist auf weite Poren, die nur über enge Poren zugänglich sind<sup>26)</sup>.

### C. Der normale Abbau von Hydrargillit

#### 1. Die Bildung von Plättchen und spaltförmigen Kapillaren

Nachdem der Innendruck bis zu einem gewissen Grade angestiegen ist, wird das Wasser hinausgedrängt, wobei sich Poren bilden und die geschlossenen Räume geöffnet werden. Es kann dann nicht mehr von hydrothermalen Verhältnissen gesprochen werden, und die normale Zersetzung von Hydrargillit zu  $\chi$ -Form nimmt ihren Fortgang. Bei etwa 225–250 °C tritt die erste Stufe dieser Zersetzung ein; es bilden sich Wassermoleküle aus OH-Gruppen in [100]-Flächen der hexagonalen Hydrargillit-Kristalle; das Gitter zieht sich zusammen und es müssen – da die gebildeten Agglomerate ungefähr dasselbe Volumen haben wie die ursprünglichen Hydrargillit-Kristalle – vereinzelte Brüche an den [100]-Flächen, den Spaltflächen des Hydrargillits, auftreten. Es bilden sich plattenförmige Partikel, die durch sehr enge Spalten mit einer Breite von etwa 30 Å voneinander getrennt sind. Die sich aus diesem Prozeß ergebende Oberfläche beträgt etwa 60 m<sup>2</sup>/g und ist sowohl für die Adsorption von  $\text{N}_2$  als von Laurinsäure verfügbar<sup>26)</sup>.

Das Produkt der Dehydratation in dieser Stufe ist negativ doppelbrechend (der ursprüngliche Hydrargillit ist positiv doppelbrechend). Die negative Doppelbrechung des zum Teile zersetzen Produktes ist eine Formdoppelbrechung; die optische Achse ist senkrecht zu der ursprünglichen Spaltfläche von Hydrargillit angeordnet. Dies weist gleichfalls auf die rißförmige Struktur der Poren von 30 Å hin (ähnlich wie die durch Sublimation gebildeten Poren in den Salzfilmen).

#### 2. Bildung von stäbchenförmigen Teilchen und Kapillaren mit kleinen Durchmessern

Bei fortschreitender Dehydratation werden aus den plattenförmigen Partikeln stäbchenförmige Teilchen gebildet, die sämtlich parallel zueinander und zu der ursprünglichen Spaltfläche von Hydrargillit und demzufolge auch parallel zu den rißförmigen Poren von 30 Å angeordnet sind<sup>26)</sup>. Das System zeigt nun eine positive Formdoppelbrechung, deren optische Achse parallel zu der ursprünglichen Spaltfläche von Hydrargillit läuft. Es hat sich ein neues sehr enges Poresystem gebildet, mit einem mittleren Durchmesser von 10 Å, wodurch zur Adsorption von  $\text{N}_2$  eine zusätzliche Oberfläche von etwa 200–250 m<sup>2</sup>/g erzielt wird, die allerdings nicht für Laurinsäure-Moleküle zugänglich ist.

<sup>24)</sup> D. Papée, J. Charrier, R. Tertian u. R. Houssemaire, Mitteilg. auf einem Aluminiumkongreß in Paris, Juni 1954, erwähnt in D. Papée u. R. Tertian, Bull. Soc. chim. France, Documentat. 1955, 983.

<sup>25)</sup> K. Sasvári u. A. Zalai, Acta geolog. [Budapest] 4, 415 [1957].  
<sup>26)</sup> J. H. de Boer, J. J. Steggerda u. P. Zwietering, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 59 B, 435 [1956].

Bei höheren Temperaturen bis 1200 °C bleibt die stäbchenförmige Struktur des Abbau-Produktes erhalten, obwohl die  $\chi$ -Form über eine Anzahl Zwischenstufen in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund) übergeht und trotz eines Sinterungsprozesses.

### 3. Erweiterung der Kapillare durch Sinterung

Die Kapillaren sind aber trotz einer gewissen Orientierung nicht länger rißförmig, sondern können als annähernd zylindrischen Poren beschrieben werden.

Während der Sinterung erweitern sich die Poren und die gesamte für  $\text{N}_2$  verfügbare Oberfläche wird kleiner. Die für Laurinsäure zugängliche Oberfläche wird infolge der Porenerweiterung vorübergehend größer, obwohl die gesamte Oberfläche abnimmt. Das Maximum für  $\text{N}_2$  (etwa 300 m<sup>2</sup>/g) wurde bei einem Wassergehalt (als OH-Gruppen gebunden) von 10 % erreicht, die maximale Oberfläche für Laurinsäure (etwa 130–140 m<sup>2</sup>/g) bei etwa 5 % Wasser.

### D. Die Zersetzung von Böhmit

#### 1. Gut kristallisierte Böhmit

Während der ersten Dehydratationsstufe des Hydrargillits hat sich eine gewisse Menge Böhmit gebildet, der sich bei etwa 430 °C in ein Abbauprodukt der  $\gamma$ -Form und Wasser aufspaltet. Wenn gut kristallisierte Böhmit dehydratisiert wird, vergrößert sich die Oberfläche zunächst, um gleich wieder abzunehmen. Letzteres ist einer besonderen Sinterungsweise zuzuschreiben, wobei die einzelnen Poren geschlossen sind und der Porenraum nicht mehr zugänglich ist. Dies kann bewiesen werden, indem man die wirkliche Dichte des Produktes mit der theoretischen Dichte vergleicht<sup>27)</sup> (Bild 3). Auch das andere Oxyhydroxyd, Diaspor, das unmittelbar zu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dehydratisiert wird, zeigt dasselbe Verhalten (Bild 4).

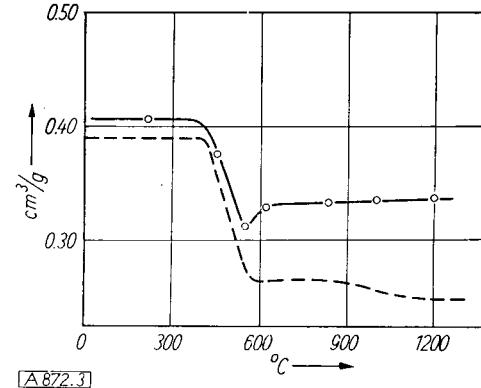


Bild 3. —○— Die gemessenen spezifischen Volumina des Böhmits und dessen Abbauprodukte; —— die theoretische Kurve

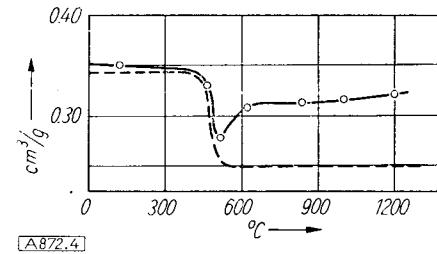


Bild 4. —○— Die gemessenen spezifischen Volumina des Diaspors und dessen Abbauprodukte; —— die theoretische Kurve

#### 2. Gelartiger Böhmit

Gut kristallisierte Böhmit ist deshalb kein guter Ausgangsstoff zur Bereitung „aktiver“ Aluminiumoxyde. Bei vielen Verfahren zur Herstellung von Böhmit fällt jedoch eine gelartige Substanz an, welche aus sehr kleinen Teilchen besteht, die durch die Anwesenheit von Wasser zusammengehalten sind. Beim Trocknen (noch keine Dehydratation) bildet sich eine Struktur, die mehr oder weniger dem aus Kieselhydrogel bereiteten Xerogel ähnlich sieht. Trocken besitzt dieser Böhmit bereits eine stark entwickelte Oberfläche. Dehydratation zur  $\gamma$ -Form ergibt keine Vergrößerung, sondern eine Verringerung der verfügbaren Oberfläche. Die Kapillaren entstehen nicht durch den Verlust von chemisch gebundenem Wasser (OH-Gruppe), sondern gehen aus den Räumen zwischen den sehr kleinen Elementarteilchen hervor. Eine solche

<sup>27)</sup> J. J. Steggerda, Dissert., Delft 1955.

Substanz mit großer Oberflächenenergie wird nicht bei einer mehr oder weniger abgegrenzten Temperatur, sondern allmählich mit ansteigender Temperatur zur  $\gamma$ -Form dehydratisiert.

### E. Adsorption von Wasser und Laurinsäure<sup>28)</sup>

Sämtliche Abbau-Produkte und sogen. wasserfreien Aluminiumoxyde sind an ihren Oberflächen mit OH-Gruppen überdeckt, die bei starkem Erhitzen allmählich verschwinden. Solche entwässerten Aluminiumoxyde nehmen begierig Wassermoleküle auf.

Wird genügend lange auf 630 °C oder höher erhitzt, so entstehen infolge der Sinterungerscheinungen Produkte mit einer vollständig für Laurinsäure zugänglichen Oberfläche.

Bild 5 zeigt die Oberfläche als Funktion des Wassergehalts. Sie nimmt infolge der Wasseradsorption bis zu einem bestimmten Punkt ab und bleibt dann konstant.

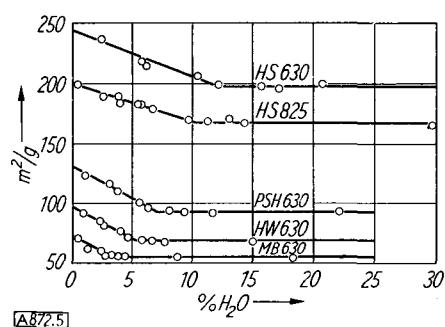


Bild 5. Die mit Laurinsäure gemessenen Oberflächen von Abbauprodukten des Aluminiumhydroxyds als Funktion des Wassergehalts. HS = Abbauprodukte eines gelartigen Böhmits; PSH = Abbauprodukte des kristallinischen Hydargillits; HW und MB = käufliche „aktive Aluminiumoxyde“. Die Ziffern geben die Temperaturen an, bis zu denen die Proben vor der Messung erhitzt sind.

Zylindrische Poren müssen bei Adsorption von Wasser eine Verringerung der Oberfläche zeigen. Ist die Oberflächengröße der völlig wasserfreien (gleichfalls OH-freien) Probe S, die Oberflächengröße an dem kritischen Punkt, wo die mit Hilfe von Laurinsäure gemessene Oberfläche konstant bleibt,  $S_w$ , und der kritische Prozentsatz Wasser an diesem kritischen Punkt 100  $a_w$ , so kann die Dicke des Wasserfilms an diesen Punkten durch die Formel

$$\tau = \frac{a_w}{\rho (S - S_w)}$$

dargestellt werden, in der  $\rho$  die Dichte des (sowohl chemisch wie physikalisch) adsorbierten Wassers ist. Wenn  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ , wie gesondert nachgewiesen werden konnte, dann ist  $\tau = 6 \text{ \AA}$ . Wir können folgern, daß es bei diesen

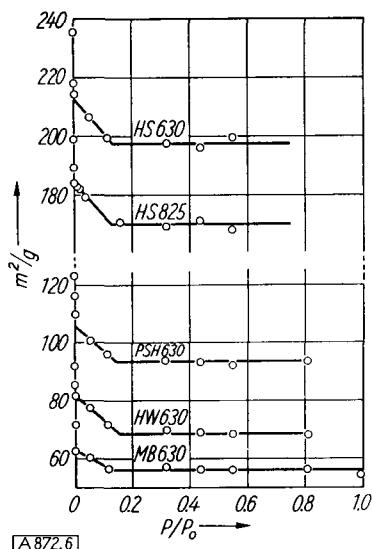


Bild 6  
Die gleichen Oberflächen wie in Bild 5 als Funktion der relativen Feuchtigkeitsgrade, welche zum Erreichen der Wassergehalte in Bild 5 verlangt sind.

charakteristischen Punkten zwei Schichten von Wassermolekülen gibt. In Bild 6 sind die Größen der Oberflächen als Funktion der relativen Feuchtigkeitsgrade aufgetragen. Man sieht, daß die erste Wasserschicht bei sehr niedrigen relativen Drucken aufgenommen wird. Diese Schicht wird meist als eine chemisch adsorbierte OH-Schicht betrachtet. Auf ihr befindet sich dann eine physikalisch stark gebundene Wasserschicht, auf der weitere Wasserschichten adsorbiert sein können, die aber von Laurinsäure verdrängt werden.

### F. Reduzierte Isotherme für die Adsorption von Wassermolekülen

Sämtliche Wasserisothermen können auf ein Diagramm aufgetragen werden, in dem die je 100 m<sup>2</sup> Oberfläche adsorbierte Wassermenge als Funktion der relativen Feuchtigkeit dargestellt wird (Bild 7). Die Isotherme setzt scharf ein bei etwa 24,4 mg H<sub>2</sub>O/100 m<sup>2</sup>, was bedeutet, daß

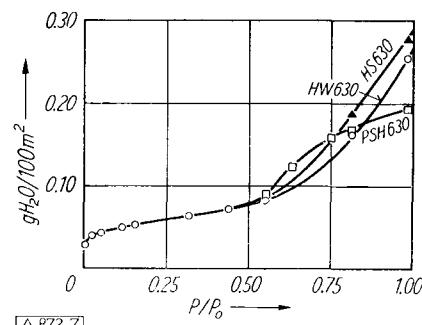


Bild 7. Die reduzierten Adsorptionsisothermen von Wasser an hocherhitzten Abbauprodukten von Aluminiumhydroxyden

eine Wassermolekel eine Fläche von 12,3 Å<sup>2</sup> für sich beansprucht. Die zweite Schicht, d. h. die erste physikalisch gebundene Schicht, wird bei einem relativen Druck von etwa 0,15 ergänzt. Bei einem relativen Druck über 0,50 tritt in den Poren, die bei Präparaten verschiedener Herkunft immer verschiedene Abmessungen auf und hier zeigen die Isothermen ein individuelles Verhalten.

### G. Die Natur der Bindung der ersten Wasserschicht

Röntgenuntersuchungen der Orientierungsstruktur des aus Hydargillit hergestellten nahezu wasserfreien Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergeben, daß die Oktaederflächen dieses spinellartigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parallel zu der ursprünglichen Spaltfläche von Hydargillit angeordnet sind. In diesen Flächen sind sehr kompakte Sauerstoff-Schichten vorhanden, wobei jedes Sauerstoff-Atom eine Fläche von 6,7 Å<sup>2</sup> belegt. Die erste chemisch gebundene Wasserschicht ist weniger kompakt, da jede Wassermolekel eine Fläche von 12,3 Å<sup>2</sup> einnimmt. Wir haben angenommen, daß die ersten Wassermoleküle mit den Sauerstoff-Atomen an der Oberfläche unter Bildung von zwei OH-Gruppen reagieren. Es ist auch möglich, daß die erste Wasserschicht durch starke Dipolkräfte bzw. durch Wasserstoff-Bindung gebunden wird, ähnlich wie die erste Wasserschicht auf einer CaF<sub>2</sub>-Oberfläche (siehe Abschnitt 1B), wo jede stark gebundene Wassermolekel eine Fläche von 12,9 Å<sup>2</sup> belegt. Dies bedarf noch einer weiteren Untersuchung.

### H. Farbänderungen durch Adsorption

Vollständig dehydratisiertes Aluminiumoxyd weist an der äußeren Schicht Sauerstoff-Atome (Ionen) auf. Dies ist wie bei den Salzfilmen mit Hilfe der Farbe einiger Adsorbate nachweisbar<sup>29)</sup>. Ein Aluminiumoxyd, das mit der

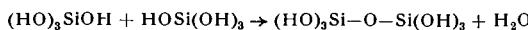
<sup>29)</sup> J. H. de Boer u. G. M. M. Houwen, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 54 B, 421 [1951].

ersten OH-Schicht (oder vielleicht der ersten H<sub>2</sub>O-Schicht) überdeckt ist, zeigt geringere Affinität für organische OH-tragende Gruppen. Wassermoleküle können zwischen stark adsorbierte organische OH-Verbindungen und die Oberfläche eindringen und so die Farbe des Adsorbats ändern oder verschwinden lassen. p-Nitrophenol ist bei Adsorption sattgelb, Phenolphthalein dagegen rot. Dimethylamino-azobenzol wird mit roter Farbe adsorbiert; Zusatz von Wasser ändert die Farbe von rot in gelb. p,p'-Tetramethyl-diamino-triphenylmethan, aus Benzol-Lösungen an hydratisiertes und bei 110 °C getrocknetes Aluminiumoxyd adsorbiert, zeigt keine wahrnehmbare Farbe. Wurde das Aluminiumoxyd jedoch vorher bei mindestens 450 °C getrocknet, so erscheint es dunkelgrün.

### III. Kieselgel

#### A. Entstehung durch Kondensation

Zum Unterschied von der Bildung mikroporöser Aluminiumoxyd-Systeme aus kristallisierten Aluminiumhydroxyden entsteht bei der Bildung von wäßrigem Kieselgel aus Silicium-Verbindungen durch Kondensation aus je zwei Si-OH-Bindungen eine Si—O—Si-Brücke.



Da alle OH-Gruppen an solchen Reaktionen teilnehmen können, bilden sich dreidimensionale, unregelmäßig gebaute (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Kondensationsprodukte (jedes Si von vier O und jedes O von zwei Si umgeben), wobei jedes Teilchen an seiner Außenseite viele OH-Gruppen trägt, die noch nicht reagiert haben. Diese OH-Gruppen verleihen den Teilchen stark hydrophilen Charakter; sie binden viele Wassermoleküle zu einer gallert-artigen Masse.

Beim Trocknen wird das physikalisch gebundene Wasser ausgetrieben, und aus dem Hydrogel entsteht ein Xerogel, das gewöhnliche Kieselgel des Handels.

#### B. Herstellung von trockenem Kieselgel mit volliger OH-Belegung

Das Poresystem des Kieselgels ist mit dem des gallertartigen Böhmits zu vergleichen. Die innere Oberfläche ist am größten bei frisch hergestelltem und getrocknetem Kieselgel. Erhitzen oder chemische Behandlung verringern meist die Oberfläche. Die Poren werden durch die Räume zwischen den Elementarteilchen gebildet, die im Hydrogel mit Wasser gefüllt waren. Physikalische Adsorption und Kapillarkondensation sind für die starke Wasseraufnahme des getrockneten Kieselgels verantwortlich.

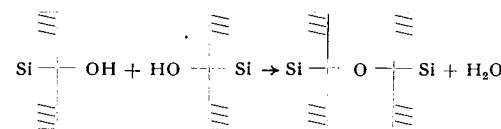
Angaben in der Literatur deuten darauf hin, daß beim Trocknen bei 120 °C an der Luft oder beim Trocknen im Vakuum nicht nur physikalisch gebundenes Wasser entweicht, sondern auch schon ein beträchtlicher Teil der an der Oberfläche gebundenen OH-Gruppen<sup>30)</sup> abgespalten wird. Unsere Untersuchungen bestätigen diese Angaben nicht. Proben von Kieselgel, die alle durch Hydrolyse von SiCl<sub>4</sub> nach Bartell und Fu<sup>31)</sup> hergestellt waren und physikalisch gebundenes Wasser enthielten, wurden erst bei 105 °C vorgetrocknet; etwas physikalisch gebundenes Wasser ist dann noch vorhanden. Eine Nachbehandlung bei 70–80 °C und 10<sup>-4</sup> mm Hg gab für alle Proben genau dieselbe Menge Restwasser wie eine monatelange Nachtrocknung über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, wobei das P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vielfältig erneuert wurde. Wir nehmen an, daß diese Proben frei von physikalisch gebundenem Wasser sind, die Oberfläche jedoch völlig mit OH-Gruppen besetzt ist<sup>32)</sup>. Trocknen bei 120 °C an der

Luft gibt nahezu dieselben Zahlen und kann für praktische Zwecke als schnellere Methode zur Herstellung trocknen Kieselgels mit volliger OH-Belegung (Silanol-Oberfläche) benutzt werden.

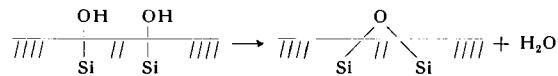
#### C. OH-Verlust bei höheren Temperaturen

Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen verringert sich die Anzahl OH-Gruppen allmählich. Dabei entstehen weitere Si—O—Si-Brücken und Wassermoleküle, und zwar nach zwei Mechanismen.

1. Zwei OH-Gruppen verschiedener Elementarteilchen reagieren miteinander:



2. Zwei nebeneinander auf derselben Oberfläche gebundene OH-Gruppen reagieren:



Der erste Mechanismus verursacht neben einem Wasserverlust eine Verringerung der Oberflächengröße (Sinterung); der zweite ruft keine Verringerung der Oberfläche hervor. Meist ist die Abnahme des Wassergehalts (OH-Gehalt) viel größer als der Rückgang der spezifischen Oberfläche. So kann z. B. vielstündiges Erhitzen auf 650 °C die OH-Besetzung um 75% erniedrigen, während sich die spezifische Oberfläche nur um 10% verringert<sup>33)</sup>.

#### D. Sinterung

Bei der Sinterung werden sowohl die spezifische Oberfläche wie auch das Porenvolumen verkleinert. Die Ursachen beider Vorgänge sind aber im wesentlichen verschieden<sup>34)</sup>.

Bei relativ sehr hohen Temperaturen werden die kleinen Elementarteilchen beweglicher und nehmen günstigere Positionen zueinander ein, so daß das ganze Gefüge schrumpft.

Die Verringerung der spezifischen Oberfläche dagegen ist eine Folge von Kondensationsreaktionen zwischen OH-Gruppen verschiedener Teilchen. Beide Ursachen können einander natürlich unterstützen; durch die relative Bewegung der Teilchen können zwei OH-Gruppen in günstige gegenseitige Positionen gelangen.

Bei einem Kieselgel-Präparat, das ein Porenvolumen von 0,96 cm<sup>3</sup>/g und eine spezifische Oberfläche von 530 m<sup>2</sup>/g hatte, verringert sich nach 72 h Erhitzen auf 890 °C das Porenvolumen um 38% und die spezifische Oberfläche um 25%.

Der mittlere Poredurchmesser, in der Literatur vielfach als

$$d = \frac{4V}{S}$$

definiert, wobei d der Durchmesser, V das Porenvolumen und S die Oberfläche ist, nimmt also bei der Sinterung ab. Es liegt hier ein sehr wesentlicher Unterschied zum Aluminiumoxyd vor, dessen Poren sich bei der Sinterung wesentlich erweitern.

#### E. Beschleunigung der Sinterung durch Wasser

Beim Erhitzen in trockner Atmosphäre verschwindet das freigewordene Wasser und es tritt keine weitere Kondensation und damit auch keine weitere Oberflächenver-

<sup>30)</sup> R. K. Iler: The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1955, S. 242.

<sup>31)</sup> F. E. Bartell u. Y. Fu, J. physic. Chem. 33, 676 [1929].

<sup>32)</sup> J. H. de Boer, M. E. A. Hermans u. J. M. Vleeskens, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 60 B, 45 [1957].

<sup>33)</sup> J. H. de Boer, M. E. A. Hermans u. J. M. Vleeskens, ebenda 60 B, 54 [1957].

<sup>34)</sup> J. H. de Boer u. J. M. Vleeskens, ebenda 60 B, 234 [1957].

ringung auf. Eine Probe mit einer Oberfläche von  $530 \text{ m}^2/\text{g}$  zeigte nach sechsständigem Erhitzen auf  $450^\circ\text{C}$  eine Oberfläche von  $498 \text{ m}^2/\text{g}$ , und bei  $650^\circ\text{C}$  von  $477 \text{ m}^2/\text{g}$ . Weiteres Erhitzen während 90 h ergab keine weitere Abnahme der Oberfläche.

Werden die Proben jedoch alle 24 h benetzt und aufs neue erhitzt, so kann eine weitere Oberflächenverringung festgestellt werden, nämlich auf  $471 \text{ m}^2/\text{g}$  bei  $450^\circ\text{C}$  und zu  $420 \text{ m}^2/\text{g}$  bei  $650^\circ\text{C}$  während 72 h Erhitzung mit zwei eingeschobenen Benetzungen. Bei  $890^\circ\text{C}$  ist die Oberfläche nach 72 stündiger Erhitzungszeit mit zwei Benetzungen auf  $299 \text{ m}^2/\text{g}$  zurückgegangen.

Eine sechsständige hydrothermale Erhitzung bei nur  $230^\circ\text{C}$  hat eine Abnahme der Oberfläche von  $530 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  zur Folge. Das Porenvolumen dieser Probe sank dabei nur von  $0,97 \text{ ml/g}$  auf  $0,92 \text{ ml/g}$ .

#### F. Hydrophober Charakter durch Erhitzung

Durch die Reaktion benachbarter OH-Gruppen der Silanol-Oberfläche wird die Oberfläche nicht verkleinert, sondern verändert. Sie ist nach dem Erhitzen hydrophob wie eine Kohle-Oberfläche. Wasserdampf (und andere polare, OH-haltige Substanzen) werden nicht gleich wieder adsorbiert.

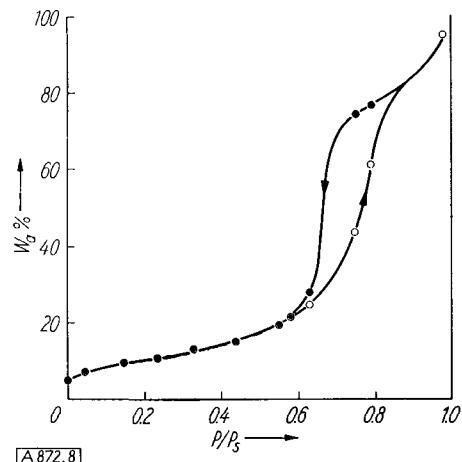


Bild 8. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Wasser an nichthocherhitztem Kieselgel.  $\circ$  = Adsorption;  $\bullet$  = Desorption

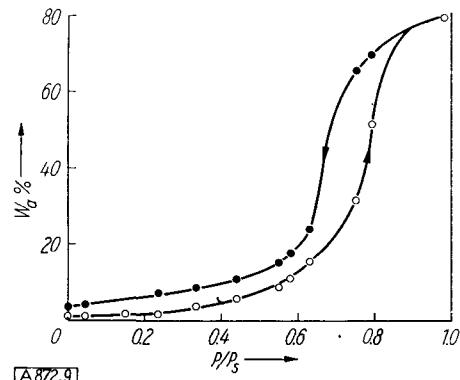


Bild 9. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Wasser an bis zu  $740^\circ\text{C}$  erhitztem Kieselgel

Eine solche OH-freie (oder OH-arme) Siloxan-Oberfläche kann durch Behandeln mit flüssigem Wasser wieder in eine Silanol-Oberfläche zurückgeführt werden. Dieses schon von Zhdanow<sup>35)</sup> gefundene eigenartige Verhalten führt zu ganz besonderen Verhältnissen in den Hysterese-Erscheinungen bei der Adsorption und Desorption von Wasser<sup>33)</sup> (Bilder 8 und 9). Es ist anscheinend von vielen Forschern später beobachtet worden. Zur Rehydratisierung ist die Anwesenheit von flüssigem Wasser notwendig, wozu schon kapillar kondensiertes Wasser dienen kann. Der Prozeß wird durch OH-Ionen katalysiert und es ist bemerkenswert, daß nur die Si—O—Si-Brücken an derselben Oberfläche, also die nach dem zweiten Mechanismus (Abschnitt III C) und nicht die nach dem ersten Mechanismus entstandenen, durch die Rehydratisierung aufgespalten werden. Die Oberflächengröße wird hierdurch nicht geändert<sup>32)</sup>.

#### G. Die OH-Belegung der Silanol-Oberfläche

Iler<sup>30)</sup> vertritt die Meinung, daß eine völlig mit OH-Gruppen besetzte Silanol-Oberfläche rund 8 OH-Gruppen je  $\text{m}^2$  enthält. Wir kamen zu einer anderen Schlußfolgerung<sup>36)</sup>.

Die Elementarteilchen jungfräulicher Kiesel-Proben besitzen Oberflächen, wie sie am Ende des Kondensationsvorgangs zurückgehalten werden. Nach einer Trocknung zur Beseitigung des physikalisch gebundenen Wassers werden die Oberflächen voraussichtlich noch ziemlich viele Si-Atome enthalten, die nur durch eine oder zwei Si—O—Si-Brücken mit dem Innern der Teilchen verknüpft sind. Solche Si-Atome der Oberfläche tragen drei oder zwei OH-Gruppen.

Besondere Vorbehandlungen wie z. B. hydrothermale Erhitzung führen zu einer großen Zahl von OH-Gruppen; 15 oder mehr OH-Gruppen je  $\text{m}^2$  können so erreicht werden.

Das von uns meist benutzte Kieselxerogel, das durch Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  hergestellt war, enthält 6,2 OH-Gruppen je  $\text{m}^2$ . Durch Erhitzen mit oder ohne Zwischenrehydratisierungen, durch anschließende Rehydratisierung und Trocknung zur Beseitigung des physikalisch gebundenen Wassers strebt die Zahl der OH-Gruppen nach einem konstanten Minimalwert, der in unserem Falle bei etwa 4,6 OH-Gruppen je  $\text{m}^2$  liegt. Dies bedeutet, daß die OH-Gruppen der hoch- und langerhitzten Proben eine Oberfläche von  $21,7 \text{ \AA}^2$  je Gruppe beanspruchen. Man darf in diesem Falle annehmen, daß die Oberfläche soweit ausgeheilt ist, daß sie völlig mit Si-Atomen, die eine OH-Gruppe tragen, besetzt ist.

Die oktaedrische Fläche von kristallinem Kristobalit (der in Oktaeder kristallisiert) hat je Si-Atom eine Oberflächengröße von  $21,3 \text{ \AA}^2$ ; auch die natürlichen Flächen von Tridymit haben praktisch dieselbe Besetzung. Obgleich Kieselxerogel nicht kristallin ist, hat es doch vielleicht eine Sauerstoff-Silicium-Struktur, die im Durchschnitt der des Kristobalits oder des Tridymits gleichkommt.

Eingegangen am 20. September 1957 [A 872]

<sup>35)</sup> S. P. Zhdanow, Doklady Akademii Nauk SSSR 68, 99 [1949].

<sup>36)</sup> J. H. de Boer u. J. M. Vleeskens, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 61 B, 2 [1958].