

N-Äthoxycarbonyl-L-prolinyl-propionat (17) wurde in Analogie zu **16** aus 1,7 g *N*-Äthoxycarbonyl-L-prolinol (**2**), 10 ml Propionsäureanhydrid und 1 ml Pyridin hergestellt und im Kugelrohr bei 130° (Luftbadtemp.)/11 Torr destilliert; Ausbeute 1,5 g. $[\alpha]_D^{20} = -52,0$ ($c = 5,388$, Chloroform).

$C_{11}H_{19}NO_4$ (229,3) Ber. C 57,63 H 8,35% Gef. C 57,63 H 8,35%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Wiegrefe, U. P. Schlunegger & E. G. Herrmann*, *Pharmac. Acta Helv.*, im Druck.
- [2] *F. K. Signaigo, H. Adkins*, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 709 (1936).
- [3] *H. A. Staab*, *Liebigs Ann. Chem.* **609**, 75 (1957).
- [4] Vgl. *H. Bosshart & M. Hesse*, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [5] *Ed. Sandrin, R. A. Boissonnas*, *Helv.* **49**, 76 (1965).
- [6] *V. J. Shiner, Jr., M. W. Rapp & H. R. Pinnick, Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 232 (1970).
- [7] *F. Krafft & A. Roos*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2260 (1892).
- [8] *M. S. Morgan & L. H. Cretcher*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 375 (1948).
- [9] Vgl. *F. P. Doyle, M. D. Mehta, G. S. Sach, R. Ward & P. S. Sherman*, *J. chem. Soc.* **1964**, 578.
- [10] *P. Karrer & K. Ehrhardt*, *Helv.* **34**, 2202 (1951).

35. Die Hysterese der Adsorptions- und Desorptionsisothermen an porösen Silicagelen und Aluminiumoxiden

von **Hans Wolfgang Kohlschütter¹⁾, Madeleine Lüscher und Rudolf Signer**
aus dem Institut für organische Chemie der Universität Bern

(25. IX. 73)

Summary. In selected groups of amorphous silica gels and finely crystalline aluminium oxides, hysteresis loops between the adsorption- and desorption isotherms of water were determined. The total volumes of the pore systems were analysed with the aid of the differential quotients of the hysteresis loops. In the *group of silica gels* relationships will be demonstrated between the precipitation of polysilicid acids and the distribution of the pore volume in the xerogels. In the *group of aluminium oxides* the influence of sintering at high temperatures on the distribution of the pore volume will be described.

The hysteresis loops and *especially the differential quotients* distinctly differentiate specific properties of the used materials with their variables pore systems.

An apparatus was used which recorded weights of water (= volumes and volume differences) with high sensitivity over the entire range $p/p_0 = 0$ to 0,95. The appearance of hysteresis according to the fundamental theory was a sign that in this range adsorption and desorption of the liquid phase water took place in mesopores.

Poröse Silicagеле und Aluminiumoxide [1] gehören zu den Sorptionsmitteln der Chromatographie [1]. Ihre «chromatographische Aktivität» wird empirisch durch Beladung der Gerüstsubstanz mit Wasser abgestuft [2]. Unabhängig von den speziellen Anwendungen in der Chromatographie bestehen folgende allgemeine Fragen:

- 1) wie verteilt sich zugesetztes Wasser in diesen porösen Stoffen;
- 2) welche Informationen liefern Hysterese-Schleifen der Ad- und Desorptionsisothermen für Wasser über die Gerüstsubstanzen und über die Hohlraumsysteme dieser hydrophilen Stoffe?

¹⁾ Postanschrift: *H. W. Kohlschütter*, Technische Hochschule, Darmstadt.

Auch diese alten Beispiele werden von der allgemeinen thermodynamisch begründeten Theorie der Hysterese berührt, die sich gegenwärtig weiter entwickelt [3].

1. Grundlagen. – 1. *Allgemeine Aussagen der Hysterese-Schleifen.* Fig. 1 enthält im oberen Teil eine häufig vorkommende Form der Hysterese-Schleife für starre Silicagele (Xerogele). Das Diagramm kann von den Ausgangspunkten A oder B aus gelesen werden.

Ausgehend von A: Bei einem vorgegebenen Wert für p/p_0 (Wasserdampfpartialdruck) stellt sich im Bodenkörper ein höherer Wassergehalt (m_{H_2O}) ein, wenn dem Bodenkörper Wasser entzogen wird. Bei gleichem vorgegebenem Wert für p/p_0 stellt

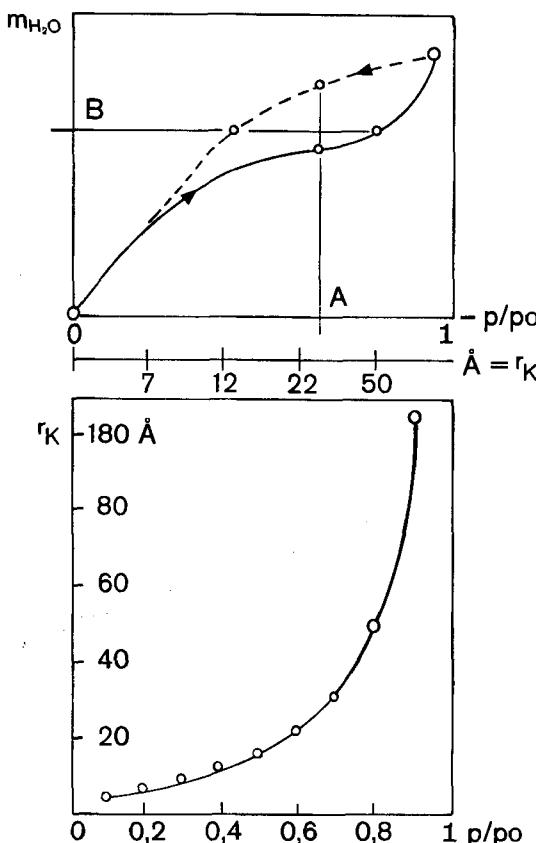


Fig. 1. *Allgemeine Form einer Hysterese-Schleife und Vergleich mit der Kelvin-Kurve*

sich ein niedrigerer Wassergehalt ein, wenn der vorher vollständig entwässerte Bodenkörper mit Wasser beladen wird. Eine praktische Folgerung aus dieser Lesart besteht darin, dass die Hysterese-Schleife beachtet werden muss, wenn der Wassergehalt des Bodenkörpers reproduzierbar eingestellt werden soll.

Ausgehend von B: Bei einem vorgegebenen Wert für den Wassergehalt (m_{H_2O}) stellt sich durch Adsorption ein höherer, durch Desorption ein niedrigerer Wert für

p/p₀ ein. Diese Lesart zeigt, dass das System Bodenkörper/Wasser im Adsorptionspunkt gegenüber dem Desorptionspunkt thermodynamisch metastabil ist.

2. *Wasser in Mesoporen* [4] von Silicagel. In Tab. 1 sind in einer vereinfachten Form die Zustände aufgezählt, die bei der Füllung einer Mesopore ($15 \text{ \AA} < \text{Weite} < 1000 \text{ \AA}$) von Silicagel mit Wasser formal durchlaufen werden. In dieser Folge finden (bei 6 und 7) Übergänge von Vorgängen an der Porenwand zu Vorgängen im Porenvolumen statt. Der Vorgang des Aufbaus der flüssigen Phase mit dem Meniskus über die Porenweite unterscheidet sich von dem Vorgang des Abbaus der flüssigen Phase. Er enthält die Ursachen der Hysterese des Dampfdruckes: s. *Everett & Haynes* [5].

Tabelle 1. *Wasser in Mesoporen von Silicagel* (mit Literatur-Hinweisen)

1. Formaler Ausgangspunkt: Wasserfreie Gerüstsubstanz (SiO_2 , amorph).
2. Funktionelle Gruppen an der Porenwand (SiOH) [7].
3. Monomolekulare Adsorptionsschicht ($\text{SiOH} \dots \text{OH}_2$) [8].
4. Mehrfachschichten ($\text{SiOH} \dots \text{OH}_2 \dots \text{XH}_2\text{O}$) [9].
5. Flüssiges Wasser durch Kondensation an Punkten der Porenwand mit relativ geringer Hydrophobie (Keimstellen) [10].
6. Zusammenfluss zwischen Keimstellen an der Porenwand [5].
7. Zusammenfluss zwischen Keimstellen der flüssigen Phase über den Querschnitt der Pore [5].
8. Ausbildung eines Meniskus im Querschnitt der Pore mit dem Radius und Dampfdruck der Kelvin-Gleichung.

3. *Wasser in Micro- und Macroporen* [4] von Silicagel. Gewöhnlich werden «Oberfläche», «Volumen» und «Porenweite» als die geometrischen Parameter eines Hohlraumsystems in porösen Stoffen bezeichnet. Dies sind jedoch nur makroskopische Parameter.

In Microporen (Weite $< 15 \text{ \AA}$) verliert die Oberfläche bei Adsorption und Desorption ihre Bedeutung als Phasengrenze. Hier wird die Porenwand nicht Schicht bei Schicht bedeckt. Die erreichbaren Poren bieten keine Oberflächen, sondern Volumina an.

Macroporen (Weite $> 1000 \text{ \AA}$) werden bei thermodynamischen Behandlungen der Ad- und Desorption als ebene Flächen angesehen. Alle Zustände bei der physikalischen Adsorption und Desorption in Mesoporen liegen zwischen den Extremen in Micro- und Macroporen (s. [6]).

4. *Definition «homologer» Präparate*. Es wurden Präparate poröser Stoffe benutzt, die in Gruppen sog. homologer Präparate eingeteilt werden konnten, d. h. während der Herstellung der Präparate der einzelnen Gruppen war jeweils nur eine dominierende Bedingung variiert worden. Diese Voraussetzung erhöhte die Möglichkeit des Vergleichs der Messergebnisse innerhalb der einzelnen Gruppen.

5. *Das Messverfahren*. Benutzt wurde die von *Bolliger et al.* entwickelte Apparatur für die automatisierte Aufnahme von Hysterese-Schleifen mit Wasser [11] [12].

Ausgangspunkt aller Messreihen war das bei dem Wasserdampfpartialdruck $p/p_0 = 0$ (als Wasserdampfpartialdruck bei -84°) konstant sich einstellende Gewicht der Einwaage. Die Frage nach dem restlichen Wassergehalt der Silicagel und Aluminiumoxide an diesem Punkt wurde nicht gestellt. Gegenstand der Untersuchung war nur die Beladung und Entladung zwischen $p/p_0 = 0$ und 0,95, nicht die Frage nach den Elementarvorgängen an der wasserfreien Oberfläche der Oxide.

6. *Darstellung der Messergebnisse.* Da die Messungen in zwei verschiedenartigen Stoffklassen (an Silicagelen und Aluminiumoxiden) und innerhalb der beiden Stoffklassen an Präparaten mit Mesoporen sowie Macroporen, ausserdem in dem ganzen Bereich $p/p_0 = 0$ bis 0,95 ausgeführt wurden, sind nur die primären gravimetrischen Befunde ausgewertet worden:

$m_{H_2O} = g$ adsorbiertes Wasser pro g Trockensubstanz als Funktion von p/p_0
und

Δm_{H_2O} als Funktion von $\Delta p/p_0$.

Fig. 1 enthält im unteren Teil die formale Beziehung zwischen dem *Kelvin*-Radius (r_K) und dem Dampfdruck am Meniskus der Poren für Wasser bei 25°, berechnet nach der *Kelvinschen* Gleichung:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2 \nu V_m \cos \theta}{r_K R T} .$$

Diese Beziehung kann nur im mittleren Bereich der Kurve angewandt werden.

Die gravimetrische Bestimmung von Porenvolumina mit Wasser war dagegen im ganzen Bereich $p/p_0 = 0$ bis 1 nur von der Empfindlichkeit der angewandten Waage abhängig.

In den Figuren ist den gravimetrisch bestimmten Hysterese-Schleifen eine Skala für r_K beigegeben. Diese ermöglicht eine näherungsweise Orientierung über die Porenweiten, die bei der Beladung und Entladung der Silicagеле und Aluminiumoxide durchlaufen werden.

2. **Silicagеле** [13] – Die Präparate 1, 2, 3 waren «homologe» Silicagеле im Sinne der Definition im Abschnitt «Grundlagen». Beim Umsatz von Wasserglaslösungen mit Säuren war als eine Bedingung, die einen überwiegenden Einfluss auf die Porenweiten der Endprodukte hatte, der pH-Wert des Systems variiert worden. Die Endprodukte waren amorphe Xerogеле.

Tabelle 2. *Hohlraumsysteme der benutzten Präparate*^{a)}. Grössenordnung der konventionell^{b)} bestimmten makroskopischen Parameter.

Spez. Oberfläche $m^2/g (= 0)$	Spez. Porenvolumen $ml/g (= V_s)$	mittl. Porenweite $\text{\AA} (= d)$
1. 547	0,58	42
2. 485	0,75	61
3. 295	1,04	141
4. 25	0,63	1000
5. 3	0,5	5000
6. 1,5	0,5	10000
		Mesoporen
		Macroporen

^{a)} Diese Präparate wurden Sortimenten der Fa. *E. Merck*, Darmstadt, entnommen.

^{b)} Spez. Oberfläche nach BET = 0.

^{b)} Spez. Porenvolumen nach *Mottlau* = V_s .

^{b)} Mittl. Porenweite nach $d = 4 \cdot V_s / 0$.

Für die Präparate 4, 5, 6 wurde gefälltes Silicagel hydrothermal nachbehandelt. Inerte Zusätze wurden nachträglich herausgelöst.

Ergebnisse, die mit den Präparaten 1, 2, 3 erzielt wurden, sind in den Figuren 2 bis 4 enthalten.

Fig. 2: Diese Hysterese-Schleifen entstanden im Bereich von Mesoporen. Sie waren am unteren Ende geschlossen und zeigten damit an, dass bei der Beladung der Präparate 1, 2, 3 kein Anteil des zwischen $p/p_0 = 0$ bis $0,95$ aufgenommenen Wassers irreversibel aufgenommen wurde. Sie umschrieben ungefähr 90% des reversibel aufgenommenen Wassers.

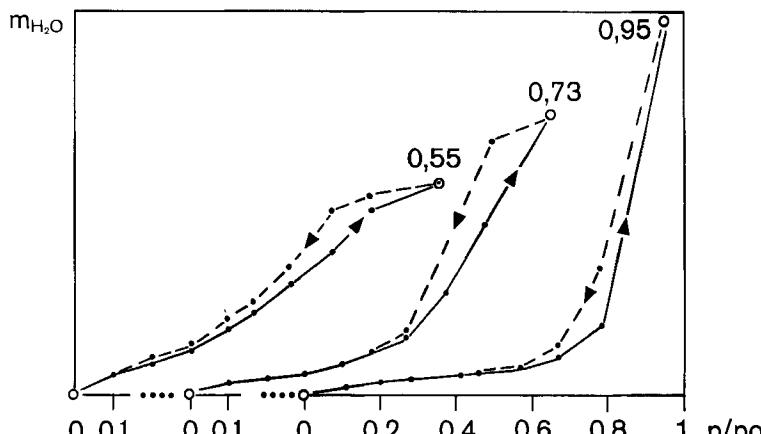


Fig. 2. Hysteresis-Schleifen für Silicagel

Beim Übergang von Präparat 1 zu 2 zu 3 richteten sich die Hysterese-Schleifen auf. Der bei dem willkürlich gewählten Umkehrpunkt $p/p_0 = 0,95$ erreichte Wassergehalt wurde immer grösser. Dieser Punkt lag nahe der Sättigung bei $p/p_0 = 1$. Das spezifische Porenvolumen (1 g Wasser = 1 ml) der Präparate für $p/p_0 = 0,95$ nahm in dieser Reihenfolge zu:

0,55 0,73 0,95 ml/g

Bei aufeinanderfolgenden Wiederholungen der Messungen an derselben Einwaage änderten sich die Hysterese-Schleifen nicht. Das Gerüst der Präparate wirkte starr. Ob während der Füllung und Entleerung der Poren kleine reversible Verschiebungen der Porenwände stattfanden, konnte nicht festgestellt werden.

Fig. 3: Veränderungen im Hohlraumsystem, die bei dem Übergang von dem Präparat 1 zu 2 zu 3 gegeben waren, wurden ohne zusätzliche Messungen, lediglich durch die Anwendung der Differenzenquotienten noch deutlicher. Diese zeigten sowohl bei der Beladung als auch bei der Entladung der drei Präparate mit Wasser eine Verteilung der Porenvolumina. Das Präparat 1 mit dem kleinsten Porenvolumen (und mit der kleinsten Porenweite) lieferte noch zwei Maxima. Bei dem Übergang zu den Präparaten 2 und 3 mit den immer grösseren Porenvolumina (und mit den immer grösseren Porenweiten) ebnete sich das kleine, durch einen Kreis hervorgehobene Maximum bei $p/p_0 = 0,35$ ein. Dies bedeutet unmittelbar, dass sich die Einheitlichkeit des Hohlraumsystems erhöhte.

Der Anteil des Hohlraumvolumens, der für die Aufnahme der überwiegenden Wassermenge bereitstand, verschob sich beim Übergang vom Präparat 1 → 2 → 3 zu immer höheren Werten für p/p_0 . Bei der Entleerung trat diese Verschiebung im umgekehrten Sinn ein. Die Maxima der Werte für Δm_{H_2O} liegen in der Fig. 3 bei den Werten für p/p_0 :

	<i>Adsorption</i>	<i>Desorption</i>
Präp. 1	0,75	0,65
Präp. 2	> 0,8	0,75
Präp. 3	> 0,8	> 0,8

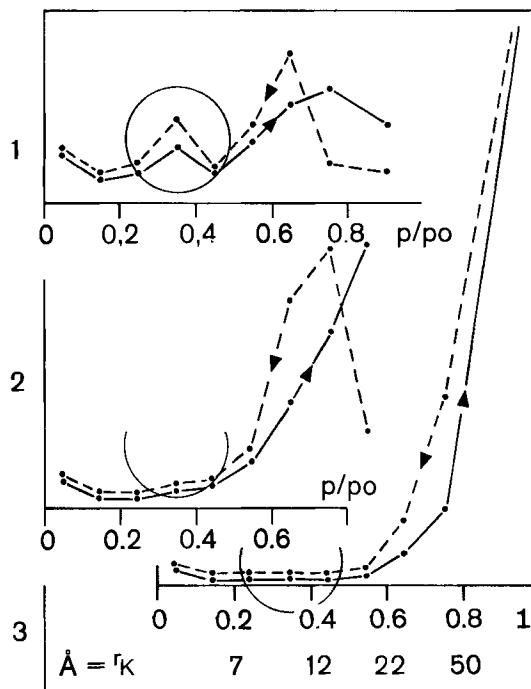


Fig. 3. Differenzenquotienten der Hystereseschleifen für Silicagel in Fig. 2 (Ordinaten Δm_{H_2O} . Gleiche Maßstäbe für die Silicagel Nr. 1, 2 und 3)

Im Abschnitt «Aluminiumoxide» kommt diese Beziehung noch deutlicher zur Geltung.

Fig. 4: Einen weiteren Schritt bei der Interpretation der gravimetrisch aufgenommenen Hystereseschleifen ermöglicht Fig. 4. Hier ist für die Präparate 1, 2, 3 die Wasseraufnahme bei

$$p/p_0 = 0,05 \text{ und } p/p_0 = 0,95$$

eingetragen.

Bei dem Übergang von dem Präparat 1 zu 2 zu 3 ändern sich die *Anfangswerte* der Wasseraufnahme bei $p/p_0 = 0,05$

- symbol mit der spez. Oberfläche (O)
- antibat mit dem spez. Porenvolumen (V).

Im Gegensatz dazu ändern sich die *Endwerte* der Wasseraufnahme bei $p/p_0 = 0,95$.

- a) symbat mit dem spez. Porenvolumen (V)
- b) antitab mit der spez. Oberfläche (O).

Auch dieses Ergebnis der Gravimetrie kann unmittelbar interpretiert werden. Zuerst wird Wasser von der *insgesamt* zugänglichen Oberfläche und von den Mikroporen aufgenommen. Erst anschliessend wird die Wasseraufnahme durch die fort schreitende Auffüllung der Mesoporen bestimmt.

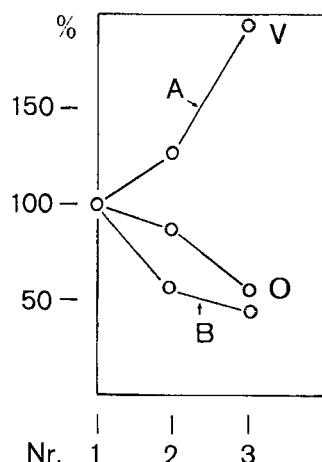


Fig. 4. Prozentuale Änderungen des gesamten Porenvolumens (V) der Oberfläche (O) und der Wasseraufnahme (m_{H_2O}) für die Silicagelen Nr. 1, 2 und 3

A Wasseraufnahme für $p/p_0 = 0,95$, als Mass für V benutzt

B Wasseraufnahme für $p/p_0 = 0,05$

In der Gruppe der drei Präparate mit Microporen (Nr. 4, 5, 6) waren die Ad- und Desorptionswerte sehr viel kleiner. Hystereseschleifen waren nur schwach oder gar nicht ausgeprägt. Deutlich war jedoch der Gegensatz zu den drei Präparaten mit Mesoporen (Nr. 1, 2, 3) in der Beziehung zwischen Oberfläche und Wasserbeladung bei $p/p_0 = 0,95$. Beide Größen änderten sich bei diesen Präparaten symbat. Nur noch die *insgesamt* zugängliche Oberfläche war massgebend.

3. Aluminiumoxide [13]. – Mit einer Gruppe von drei homologen Aluminiumoxidpräparaten wurde der Einfluss der Sinterung bei höheren Temperaturen ($500^\circ \rightarrow 800^\circ \rightarrow 1000^\circ$) auf die Hysterese der Ad- und Desorptionsisothermen von Wasserdampf bei 20° ermittelt. Die Präparate waren durch thermische Zersetzung von Hydrargillit hergestellt worden. Ihre Gerüstsubstanzen waren im Gegensatz zu den amorphen Silicagelen feinkristallin.

Die Fig. 5 und 6 enthalten die Ergebnisse.

Fig. 5: Kleine Anteile des bei der Beladung aufgenommenen Wassers wurden «irreversibel adsorbiert». Bei den drei Oxiden entstanden im Sorption-Desorptionszyklus Fehlbeträge von 15, 5 und 1,6%, bezogen auf die gesamte Wasseraufnahme bei $p/p_0 = 0,95$. Diese Fehlbeträge waren um so kleiner, je höher die Aluminiumoxide geäglüht worden waren. Die Pfeile verweisen auf die Fehlbeträge. Bei einer unmittelbar sich anschliessenden Wiederholung der Beladung und Entladung an derselben Einwaage des bei 500° geäglühten, also aktivsten Präparates verminderte sich der Fehlbetrag von 15 auf 2,5%. Er behielt bei einer nochmaligen Wiederholung einen

kleinen endlichen Wert. Damit wurde ein geringer Umsatz der Gerüstsubstanz mit Wasser angezeigt. Er ist aus der analytischen Chemie bekannt.

Eine Auswirkung dieses Umsatzes zeigte sich auch in der *Geschwindigkeit* der Wasseraufnahme, die ebenfalls registriert wurde. Im Bereich $p/p_0 = 0,3$ bis $0,5$ stellte sich die Gewichtskonstanz der Einwaage bei jeweils konstanten Partialdrucken des

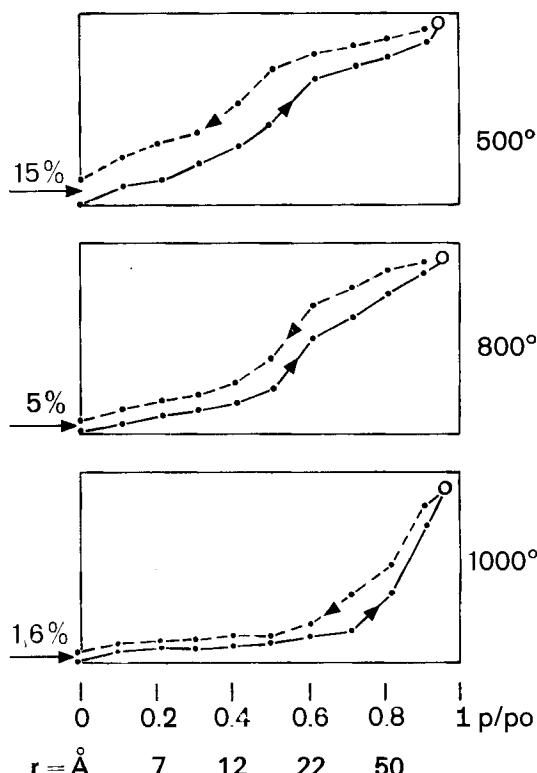


Fig. 5. Hysteresis-Schleifen der bei 500/800/1000° geäglühten Aluminiumoxide

Wasserdampfes (p/p_0) langsamer ein am aktivsten (bei 500° geäglühten) Präparat, schneller ein an den weniger aktiven (bei 800° und 1000° geäglühten) Präparaten.

Werden die aus dem Defizit der Hysteresis-Schleifen (offenes Ende in Fig. 5) berechenbaren Mengen des «irreversibel adsorbierten» Wassers von der Gesamtmenge des aufgenommenen Wassers abgezogen, die am oberen geschlossenen Ende der Hysteresis-Schleifen (ebenfalls in Fig. 5) abgelesen werden kann, dann bleiben für die drei Aluminiumoxide als reversibel aufgenommenen Wassermengen zwischen $p/p_0 = 0$ und $p/p_0 = 0,95$

$$0,17 \quad 0,18 \quad 0,18 \text{ ml/g.}$$

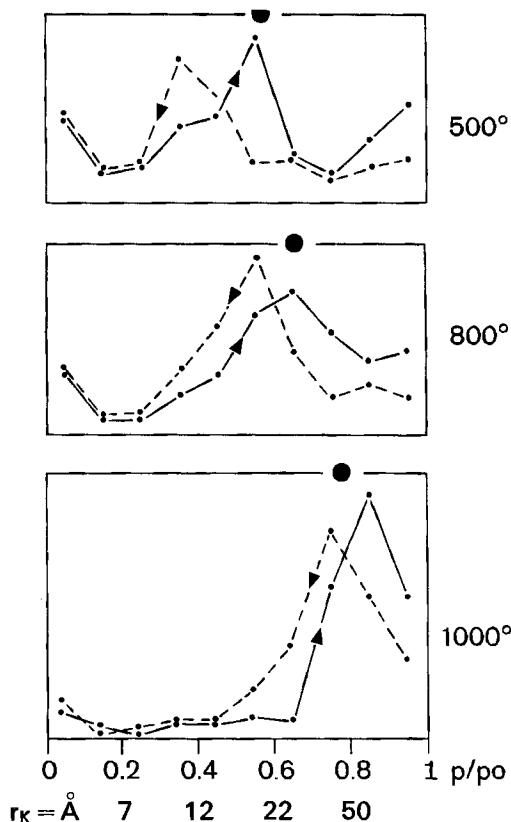
Das sind spezifische Hohlraumvolumina, und es können nun mit dem Zylindermodell nach $r = 2 V/O$ mittlere Porenradien berechnet werden.

Tabelle 3. *Hohlraumsysteme der benutzten Aluminiumoxide* (Größenordnung der konventionell bestimmten Parameter)

Spez. Oberfläche m ² /g (= 0)	Spez. Hohlraumvolumen ml/g (= V _s)	Mittl. Porenradius Å (= r)
220	0,17	15
140	0,18	25
90	0,18	40

Fig. 6: Die Maxima der Differenzenquotienten für Ad- und Desorption treten bei den höher geälgühten Aluminiumoxiden (500/800/1000°) bei höheren Werten für p/p₀ auf. Die Poren, die näherungsweise den Maxima der Hohlraumvolumina zugeordnet werden können, erweitern sich durch die Sinterung der Aluminiumoxide.

Es ist bemerkenswert, dass die nach $r = 2 V/O$ formal mit dem Zylindermodell berechneten Porenradien in nächster Nähe der Maxima der Hohlraumvolumina liegen. Diese formalen Beziehungen dürfen nicht überschätzt werden. Die Berechnung nach $r = 2 V/O$ ist eine starke Vereinfachung. Bei der Anwendung ihrer Zylindermodelle

Fig. 6. *Differenzenquotienten der Hystereseschleifen für die Aluminiumoxide in Fig. 5.*Schwarze Punkte $r_K = 2 V/O$

stösst die Hystereseforschung auf Komplikationen, die durch die Kommunikation von Poren entstehen und heute weder theoretisch noch experimentell überwunden sind.

Am Beispiel der Fig. 6 kann ein Befund nochmals hervorgehoben werden, der schon am Beispiel der Fig. 4 (dort für Silicagele) gezeigt wurde. Der erste Differenzenquotient für die Wasseraufnahme zwischen $p/p_0 = 0$ und $0,1$ war jeweils grösser als die im Kurvenzug folgenden. Er nahm beim Übergang der Präparate $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ symmetrisch mit der spezifischen Oberfläche ab. Das heisst also, dass auch bei den Aluminiumoxiden die erste Wasseraufnahme durch die spezifische Oberfläche der Präparate bestimmt wurde. Erst anschliessend machte sich das Poresystem für die Kapillarkondensation mit der Hysterese geltend:

Spez. Oberfläche der Aluminiumoxide	200	140	90	m^2/g
Differentialquotient der Wasseraufnahme bei $p/p_0 = 0,05$		2,2	1,6	0,8

Silicagele und Aluminiumoxide wurden in dieser Untersuchung als Modelle benutzt. In beiden Stoffgruppen lieferten die Hysterese-Schleifen und die zugehörigen Differentialquotienten stoffspezifische Informationen über die Hohlraumstrukturen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. W. Kohlschütter & K. Unger* (Kieselgele) und *H. Rössler* (Aluminiumoxide) in *E. Stahl, Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag 1967.
- [2] *F. Geiss*, Parameter der Dünnschichtchromatographie, Verlag Vieweg 1972, Seite 90; *H. Halpaap*, Kontakte (*Merck*) 2, 13 (1973); *H. Engelhardt & H. Wiedemann*, *Analyst. Chemistry* 45, 1641 (1973).
- [3] *E. Neumann*, *Angew. Chem.* 85, 430 (1973).
- [4] Information Bulletin Nr. 3 (IUPAC), 1970, Definitions in Colloid and Surface Chemistry.
- [5] *D. H. Everett & J. M. Haynes*, *J. Colloid Interface Sci.* 38, 125 (1972).
- [6] *B. P. Bering, M. M. Dubinin & V. V. Serpinsky*, *J. Colloid Interface Sci.* 38, 185 (1972).
- [7] *F. H. van Cauwelaert, P. A. Jacobs & J. B. Uytterhoeven*, *J. phys. Chemistry* 76, 1434 (1971).
- [8] *C. Okkerse*, in *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Ed. *B. G. Linsen*, Academic Press 1970, Seite 248.
- [9] *I. C. P. Broekhoff & B. G. Linsen*, s. [8], S. 1–59; *H. W. Kohlschütter & G. Kämpf*, *Z. anorg. f. allg. Chem.* 292, 298 (1957).
- [10] *J. Stauff*, *Kolloidchemie*, Springer-Verlag 1960, Seite 681.
- [11] *W. Bolliger, S. Gál & R. Signer*, *Helv.* 55, 2659 (1972).
- [12] *H. P. Boehm*, *Progr. Vac. Microbalance Techn.*, 1972, Seite 247.
- [13] *H. W. Kohlschütter*, Bildung und Aufbau poröser Kieselgele und Aluminiumoxide als Vergleich, Kontakte (*Merck*) 1973, Heft 3, Seite 7.