

In der 5. Spalte der Tabelle 1 sind die mit Hilfe dieser Gleichungen errechneten spezifischen Oberflächen verzeichnet. Es wurden jeweils Meßwerte eingesetzt, die bei einer relativen Konzentration von ungefähr 0,1 lagen. Als Mittelwert für K wurde bei den Kieselsäurefüllstoffen 90 und bei den Tonen 180 verwendet.

Diese Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus einem Meßpunkt ist besonders bei Reihenuntersuchungen von Vorteil, da bei der Adsorption aus Lösungen der Arbeitsaufwand proportional der Zahl der Meßpunkte steigt. Zuvor muß allerdings für den gegebenen Oberflächentyp und das verwendete Lösungsmittel der Wert von K aus einigen Isothermen berechnet werden. Bei der Gasadsorption hingegen hat ein solches Ein-Punkt-Verfahren wenig Sinn, da der größte Teil der Zeit für die Vorbereitung und Entgasung der Proben und die Bestimmung des toten Volumens benötigt wird, während es kaum einen Zeitunterschied bedeutet, ob man einen oder mehrere Punkte auf der Isotherme mißt.

Experimenteller Teil

Vorbehandlung: Das Debye-Scherrer-Diagramm der Kieselsäurefüllstoffe zeigte bei „Ultra Silteg VN 3“, „Aerosil K 3 B“ und „Hi-Sil“ nur die diffusen Interferenzen der amorphen Kieselsäure. Die „Solutierkieselsäure“ und die „Kieselsäuren II und V“ enthielten außerdem noch geringe Mengen Silicium und Siliciumcarbid. Vor den Adsorptionsversuchen wurden alle Proben bei 105–110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Tone wurden vor der Untersuchung von Huminsäuren befreit. Sie wurden dazu mit 30proz. H_2O_2 angefeuchtet und 4–5 h stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, bis der Brei zu spritzen begann. Diese Behandlung wurde 3–4 mal wiederholt. Schließlich wurde wieder in Wasser aufgenommen und auf Membranfiltern filtriert.

Der feinteilige Ton „Frantex B“, der aus der Nähe von Provins (Frankreich) stammt, enthielt ursprünglich nach der Röntgenanalyse noch 5 % Quarz und 5 % Glimmer. Durch wiederholte Sedimentation konnten alle Verunreinigungen entfernt werden, so daß das Röntgendiagramm nur noch die Interferenzen des Kaolinit vom Fire-Clay-Typ zeigte. Die übrigen Tone enthielten höchstens 6 % Fremdbestandteile (Quarz und Glimmer bei den Kaolinen, Quarz und Calcit beim Illit). Vor den Adsorptionsversuchen wurden die Proben bei 120 °C getrocknet. Der Halloysit ist danach in Metahalloysit übergegangen.

Stickstoff-Adsorption: Die Stickstoff-Adsorptionsisothermen wurden in der üblichen Gasadsorptionsapparatur¹⁹⁾ gemessen. Handelsüblicher Reinstickstoff wurde durch Überleiten über aktives Kupfer völlig von Sauerstoff befreit und durch Ausfrieren mit flüssiger Luft getrocknet. Für die Volumeichungen diente spektralreines Helium. Die Adsorptionsmessungen geschahen bei 77–78 °K.

Um bei den plättchenförmigen Tonmineralen eine zu dichte Packung zu verhindern, wurden nach A. Weiß, R. Fahn und U. Hofmann²⁰⁾ thixotrope Gele hergestellt und die lockere Packung der Tonteilchen durch Gefriertrocknung fixiert. Nach Entgasung bei 120 °C wurden die Stickstoff-Adsorptionsisothermen aufgenommen.

Elektronenmikroskopische Untersuchung: Die Kieselsäure-Füllstoffe wurden in n/100 Ammoniak aufgeschüttelt und die Suspension auf die Kollodiumfolien der Objektträgerblenden aufgetragen. Die Aufnahmen wurden mit 25000facher Vergrö-

¹⁹⁾ A. Weiß, R. Fahn u. U. Hofmann, Naturwissenschaften 39, 351 [1952].

ßerung gemacht und optisch auf etwa das Doppelte nachvergrößert. Die Teilchen wurden mit Hilfe einer Meßlupe auf 0,1 mm ausgemessen. Die spezifische Oberfläche berechnet sich bei kugelförmigen Teilchen zu $O = 3 \bar{r}^2 / \rho \cdot \bar{r}^3$, wobei ρ die Dichte (2,2 g/cm³), \bar{r}^2 und \bar{r}^3 die Mittel über den Quadraten bzw. den Kuben der Teilchenradien sind. Als charakteristisches Beispiel ist in Abb. 5 die Verteilung der Teilchendurchmesser bei „Aerosil K 3 B“ wiedergegeben.

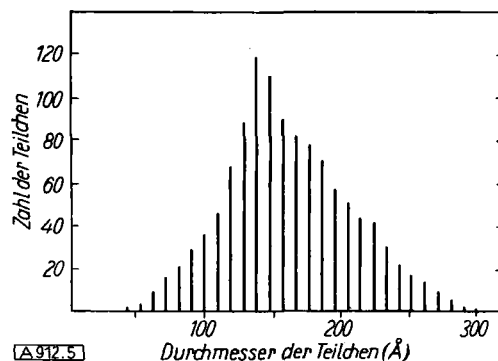


Abb. 5. Verteilung der Teilchengröße bei „Aerosil“ (Zahl der ausgemessenen Teilchen: 1188)

Phenol-Adsorption: Zur Bereitung der Phenol-Lösungen wurde Phenol längere Zeit über P_2O_5 getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel, CCl_4 und Dekan, wurden zur völligen Trocknung durch eine mit einem Molekelsieb (Linde's Molecular Sieves, Type 4 A) gefüllte Kolonne geschickt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde ein Überschuß von Phenol bei etwas erhöhter Temperatur gelöst und dann die Lösung mit einem Bodenkörper von Phenol einige Wochen bei 20 °C unter gelegentlichem Umschütteln aufbewahrt. Der Gehalt der Lösungen wurde in einem im Verhältnis 1:100 verdünnten Teil der Lösung durch bromatometrische Titration bestimmt. Zur Überführung in die wässrige Phase wurden die Lösungen in Dekan mit 2 n Natronlauge ausgeschüttelt; Lösungen in CCl_4 wurden mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt und mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt, bis alles CCl_4 verdampft war. Die Löslichkeit in Dekan betrug 3,75 g Phenol pro 100 ml Lösung, in CCl_4 45 g pro 100 ml Lösung.

Zur Bestimmung der Adsorption aus Dekan-Lösung wurden je nach der zu erwartenden Adsorption 0,5 bis 2 g Substanz in Normalschliff-Flaschen mit 50 ml Phenol-Lösung versetzt. Nach 12-stündigem Schütteln wurde ein Teil der überstehenden Lösung abpipettiert und in die Küvetten des Interferometers (80 mm Schichtlänge) gefüllt. Die Lösung wurde gegen die ebenfalls 12 h geschüttelte Ausgangslösung gemessen. Alle Operationen fanden in einem auf $20 \pm 0,5$ °C thermostatisierten Raum statt.

Der Gehalt der Lösungen in CCl_4 wurde, wie beschrieben, titrimetrisch bestimmt.

Wir sind Prof. Dr. U. Hofmann für die Anregung zu dieser Untersuchung und für wertvolle Ratschläge zu besonderem Dank verpflichtet.

Den European Research Associates, Brüssel, danken wir für die Unterstützung mit Stipendien und Gerätemitteln. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft half uns durch Bereitstellung des Elektronenmikroskops mit Zusatzgeräten. Dem Fonds der Chemie sind wir für die Beschaffung wertvoller Geräte dankbar.

Eingegangen am 8. Oktober 1958 [A 912]

Zuschriften

Anodisches Verhalten der Amidosulfosäure

Von Dr. A. KRETTLER und Dr.-Ing. W. TESKE

Wissenschaftlich-Anorganisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG.

Im Laufe von Untersuchungen über die Reaktionen der in der Amidosulfosäure bzw. deren Salzen vorliegenden NH_2 -Gruppe fanden wir, daß im Anodenraum einer Diaphragmenzelle, die z. B. Kaliumamidodisulfonat enthält, das zuerst von Konrad und Pellens (1926) dargestellte azodisulfonsäure Kalium $KSO_3-N=N-SO_3K$ gebildet wird. Die anodische Oxydation verläuft recht glatt an

blankem Platin. Der Anolyt, welcher das Amidodisulfonat in 5-molarer Kalilauge enthält, muß während der Elektrolyse (Stromdichte 2,0 Amp/dm²) auf etwa 4 °C gehalten werden.

Die Azo-Verbindung fällt als Kristallbrei von schwach gelber Farbe an und läßt sich durch eine Reihe gekühlter Waschflüssigkeiten (starke Kalilauge, Methanol, Aceton) reinigen. Die Stromausbeute betrug 62 %, die Stoffausbeute 66 %.

Unter entspr. Bedingungen und einer um ca. 8 °C tieferen Temperatur ließ sich auch die noch weniger beständige (nicht isolierte) Natrium-Verbindung erhalten.

Eingegangen am 5. Dezember 1958 [Z 715]