

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & | & & \text{H} & & | \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{Cyclohexyl} \\ & & | & & & & | & & | \\ & & \text{H} & & & & \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$$

$\begin{array}{c} \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_2 \\ | & & & & | & & \\ \text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} < > \\ | & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & & & & & \end{array}$$

Die Sulfonierung von Alkylbenzol

⁸⁷⁾ Les détergents synthétiques. Semaine technique de l'A.F.T.P. [1949].
⁸⁸⁾ Chem. Engng. 55, 6, 120—122 [1948].

Sulfonatpasten geben schlechtere Kennzahlen bei Schaum-, Netz- und Waschtesten als getrocknete Produkte, weil sie Kohlenwasserstoffe enthalten, die bei der Trocknung zusammen mit dem Wasser abziehen.

Eingeg. am 5. März 1951

[A 373]

Von Dr. R. WEBER, Wiesbaden

Aus dem Versuchsstand der Ges. für Lindes Eismaschinen A.-G. in Wiesbaden-Dotzheim

1. Beschreibung der Versuchsmethode (vgl. Abb. 1)

Durch Umstellen des Dreiweghahns m und durch Nachregulieren des Druckes in der Apparatur mittels der Schlauchklemme d wurde das Gasgemisch in die eingestellte Jod-Lösung n geschickt. Der SO_2 -Gehalt der Kohlensäure hinter der Säule ergab sich aus dem Jod-Verbrauch. Im allgem. wurden $2\frac{1}{4}_{100}$ bis $\frac{1}{200}$ n Jodlösung vorgelegt. Bei den verhältnismäßig verdünnten Jod-Lösungen konnte die Wegführung von Jod durch die strömende Kohlensäure recht gering gehalten werden. Die weggeführte Jod-Menge wurde durch besondere Versuche erfaßt.

Bild 1
Versuchsapparatur zur Reinigung der Kohlensäure von SO₂,
(Längenangaben in mm)

a) Analysenventil; b) Schlauchgastrometer (Strömungsmesser); c) Reduzierventil; d) T-Stück mit Schlauchklemme zum Einregulieren des CO₂-Strömes; e) Strömungsmesser; f) Mischgefäß; g) Bürette mit Berieselungswasser; h) Schlauchklemme z. Einregulieren des Berieselungswassers; i) Kapillare z. Aufstopfen des Berieselungswassers; j) Glasrohr mit Marmorstein-Füllung; k) Drahtnetz; l) Rohr mit Quetschhahn; m) Dreiweghahn; n) Jodlösung; o) Vorrichtung z. Feuchtung d. Kohlenäure; p) Stelle der Apparat, wo die Feuchtungsvorrichtung (vgl. o.) eingeschaltet werden kann.

Die Marmorsteine wurden durch Auftropfen von Wasser mit der Kapillare i benetzt. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Wassers herbeizuführen, wurde als oberster Stein ein flacher Marmorstein auf die Säule gelegt, von dem die auffallenden Wassertropfen allseitig auf die darunterliegenden Steine abfließen konnten. Trotzdem konnte eine völlig gleichmäßige Benetzung nicht ganz erreicht werden. Dies gab sich häufig dadurch zu erkennen, daß an nur mäßig mit Wasser versetzten Stellen der Steine kleine weiße Tupfen entstanden, welche nicht weggelöste Reaktionsprodukte darstellen (s. später). Das Berieselungswasser scheint von den Steinen bevorzugt in Richtung auf die Glasrohrwand abzuströmen³). Die sich am Boden des Glasrohres ansammelnde wäßrige Salzlösung wurde durch l von Zeit zu Zeit abgelassen.

^{a)} Vgl. E. Kirschbaum: Destillier- und Rektifizierteknik, 2. Aufl., S. 330, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg [1950].

¹⁾ Vgl. DRP. 721 024 v. 27. 5. 1942 der Kohle- und Eisenforschung G.m.b.H. in Düsseldorf (Erfinder: Dr. E. Greiner).

^{*)} E. L. Quinn u. C. L. Jones: Carbon Dioxide, S. 183—188, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA [1936].

2. Vorversuche an Kohlensäure mit einem Gehalt von ca. 1 Gew.-% SO₂ (Tabelle 1)

Zur Feuchtung des Gasstromes bei Versuch 5 wurde die in Bild 1 unter o) angegebene Vorrichtung benutzt, welche an der in Bild 1 mit p) bezeichneten Stelle der Versuchsanordnung eingeschaltet werden konnte. Die Kohlensäure wird unter Wasser mittels einer Glasfritte in viele feine Blasen aufgeteilt und diese anschließend durch eine Wassersäule von ca. 300 mm Höhe geschickt.

Die korrigierten Meßwerte in Spalte VI ergeben sich durch Subtraktion der Zahl 0,023 von den Meßwerten in Spalte V. Ursache der Korrektur ist die unter 1) bereits erwähnte Wegführung von Jod durch die strömende Kohlensäure.

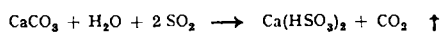
I	II	III	IV	V	VI
Vers. Nr.	Art der untersuchten Säulenfüllung	Höhe der Säulenfüllung	Aufgetropfte Wassermenge	SO ₂ -Gehalt des CO ₂ -Stromes hinter der Säule — Meßwerte	SO ₂ -Gehalt des CO ₂ -Stromes hinter der Säule — Korrigierte Meßwerte
—	—	mm	cm ³ /min	Gew.-% SO ₂	Gew.-% SO ₂
1	Blindversuch (ohne Säule)	—	—	a) 1,01 b) 1,07	a) 0,98 (7) b) 1,04 (7)
2	feuchte weiße Marmorsteine	100	0,11	a) 0,47 (1) b) 0,42 (3)	a) 0,44 (8) b) 0,40
3	feuchte weiße Marmorsteine	200	0,15	0,04 (4)	0,02 (1)
4	feuchte weiße Marmorsteine	300	0,11	0,02 (2)	0
5	trockene Marmorsteine	200	0*	1,10	1,07 (7)
6	feuchte Kieselsteine verschiedener Farbe	300	0,21	a) 0,49 b) 0,52	a) 0,46 (7) b) 0,49 (7)

Tabelle 1

Versuche an Kohlensäure mit einem Anfangsgehalt von ca. 1 Gew.-% SO₂. Gasströmungsvolumen: 310 cm³/min. Körnung der Steine: ~ 20 mm

* Das CO₂-SO₂-Gemisch wurde vor dem Eintritt in die Säule mit Wasserdampf stark gefeuchtet.

Aus Tab. 1 kann entnommen werden, daß 1) berieselte Marmorsteine zufolge der Reaktion:



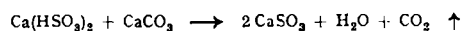
wesentlich größere Mengen SO₂ binden können als berieselte Kieselsteine, und daß 2) die der Gärungskohlensäure von den Gär tanks her anhaftende Feuchte nicht ausreicht, damit die Reaktion zwischen dem SO₂ und dem Marmor ablaufen kann. Selbst beim Überleiten eines sehr intensiv gefeuchteten CO₂-SO₂-Gemisches über trockene Marmorsteine wird nicht die geringste SO₂-Bindung festgestellt (vgl. Vers.-Nr. 5).

3. Versuche an Kohlensäure mit einem Gehalt von ca. 6,9 Gew.-% SO₂

In der Praxis kommen maximal SO₂-Gehalte bis zu ca. 7 Gew.-% vor. Es wurde der Einfluß der Rieselmengen, der Säulenhöhe und der Gasströmungsgeschwindigkeit auf die SO₂-Bindung untersucht.

a) Einfluß der aufgegebenen Wassermenge auf die SO₂-Bindung.

Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind aus Bild 2 ersichtlich. Jeder Versuch wurde so lange wiederholt, bis sich für die betreffende Rieselmengen der Beharrungszustand eingestellt hatte. Bei einer Rieselmengen von 0,12 cm³ H₂O/min konnte ein solcher Beharrungszustand nicht erreicht werden. So war der Wirkungsgrad der Säule im Verlaufe des zweiten Versuches auf die Hälfte des Wertes zurückgegangen, der für Versuch Nr. 1 ermittelt worden war. Ein anschließend durchgeführter dritter Versuch zeigte abermals einen Rückgang des Wirkungsgrades der Säule an. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß sich an der Oberfläche der Marmorsteine milchig weiße Tupfen ausbildeten, die sich immer mehr verdichteten. Im Berieselungswasser tritt noch während des Herabfließens Sättigung mit Calciumbisulfit Ca(HSO₃)₂ ein, wodurch an der Oberfläche der Marmorsteine nach:



schwerlösliches Calciumsulfit (CaSO₃ + 2 H₂O) entsteht, das sich auf den Marmorsteinen ausscheidet. Durch Erhöhung der Rieselmengen, z. B. auf 1 cm³ H₂O/min, geht das Calciumsulfit jedoch wieder in Lösung.

Bei den Versuchen, bei welchen die aufgegebenen Wassermenge größer als 1 cm³ H₂O/min war, stellte sich der Beharrungszustand immer sofort ein. Mit zunehmender Rieselmengen nahm auch der Wirkungsgrad der Säule fortlaufend zu, bis schließlich

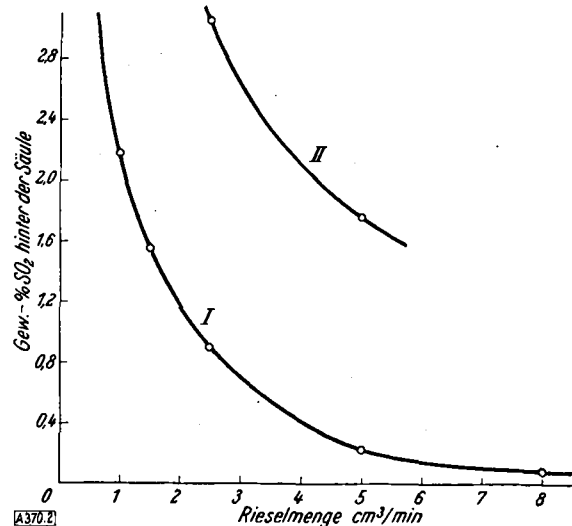


Bild 2

Einfluß der Rieselmengen auf die SO₂-Bindung. Säulenhöhe = 200 mm; SO₂-Gehalt der Kohlensäure vor der Säule = 6,9 Gew.-% SO₂. Kurve I entspricht einem Gasströmungsvolumen von 310 cm³/min, Kurve II einem Volumen von 620 cm³/min.

bei der angewandten, verhältnismäßig großen Rieselmengen von 8 cm³ H₂O/min nur noch 0,07 Gew.-% SO₂ hinter der Säule festgestellt werden konnten. Das SO₂ konnte also durch starkes Berieseln praktisch vollständig abgeschieden werden. Hierzu vergleiche auch Bild 2 (Kurve I). In Kurve II (Bild 2) sind Meßwerte späterer Versuche eingetragen, die bei der doppelten Strömungsgeschwindigkeit erhalten wurden.

Es wurde noch versucht, eine Vorstellung von der Art der Strömung zu erhalten, die im Wasserfilm längs der Säule vorlag. Für die beiden Rieselmengen von 1 cm³ H₂O/min und 5 cm³ H₂O/min wurde die Dicke d des sich auf den Marmorsteinen ausbildenden Wasserfilmes aus der Oberfläche⁴⁾ der Steine und der auf den Steinen beim Berieseln haftenden Wassermenge errechnet, wobei d = 91 µ und d = 114 µ erhalten wurden. Hieraus ergab sich für 1 cm³ H₂O/min für die im Rieselwasser vorliegende Strömungsgeschwindigkeit 0,87 mm/s und für 5 cm³ H₂O/min ein Wert von 3,48 mm/s. Obgleich sich an Hand dieser Werte keineswegs das gesamte Strömungsverhalten auf den Steinen beurteilen läßt, dürfte infolge der Kleinheit der Werte die Strömung im Wasserfilm vorzugsweise laminar gewesen sein.

b) Einfluß der Säulenhöhe auf die SO₂-Abscheidung

Aus Kurve I, (Bild 3), geht hervor, daß es mit Hilfe einer 300 mm hohen Säule gelingt, von 6,9 Gew.-% SO₂ Anfangsgehalt 6,7 Gew.-% SO₂ abzufangen. Eine praktisch vollständige Abscheidung des SO₂ dürfte sich durch eine verhältnismäßig geringe Erhöhung der Rieselmengen ohne weiteres erreichen lassen (vgl. auch Bild 2). Unter den gegebenen Versuchsbedingungen sind kurze Säulen relativ wirksamer als hohe Säulen.

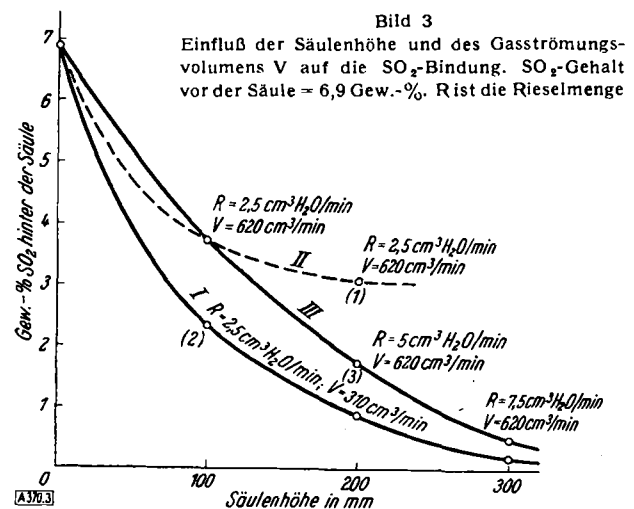


Bild 3

Einfluß der Säulenhöhe und des Gasströmungsvolumens V auf die SO₂-Bindung. SO₂-Gehalt vor der Säule = 6,9 Gew.-%. R ist die Rieselmengen

⁴⁾ Zur Ermittlung der Oberfläche eines Steines wurde diese auf Papier abgewickelt und anschließend mit einem Planimeter ausgemessen.

Sehr beachtlich ist bei der doppelten Gasströmungsgeschwindigkeit (Kurve II, Bild 3) die relativ geringe Leistung der Säule von 200 mm Höhe (Punkt 1). Durch diese Säule werden nur ca. 0,7 Gew.-% SO_2 mehr ausgeschieden als von der 100 mm hohen Säule, welche ca. 3,2 Gew.-% SO_2 zurückhielt.

Durch Berieseln mit der doppelten Menge Wasser steigt die Leistung der Säule von 200 mm Höhe auf den aus Kurve III, Punkt (3) ersichtlichen Wert an.

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Rieselmenge in einem angemessenen Verhältnis zu der zu berieselnden Oberfläche stehen muß, damit Sättigung im Rieselwasser vermieden wird. Bei den Versuchen, welche zu Kurve III, Bild 3 führten, wurde daher die Rieselmenge proportional zur Oberfläche der Marmorsteine, d. h. unter den vorliegenden Verhältnissen proportional zur Säulenhöhe gewählt. Wie ein Vergleich der Kurven I, II und III lehrt, tritt dann die relativ größere Wirksamkeit kurzer Säulen weniger stark in Erscheinung.

c) Einfluß der Gasströmungsgeschwindigkeit auf die SO_2 -Bindung.

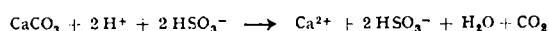
Der flache Verlauf von Kurve II (Bild 3) ist darauf zurückzuführen, daß sich bei dem Strömungsvolumen von $620 \text{ cm}^3/\text{min}$ im Rieselwasser schon zu viel Calciumbisulfit angesammelt hatte, wodurch die SO_2 -Bindung gehemmt war.

Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die SO_2 -Bindung bei ein und derselben Verweilzeit wurde dadurch ermittelt, daß für zwei Strömungsgeschwindigkeiten durch Anpassung der Säulenhöhe dieselbe Verweilzeit erreicht wurde. Ein Vergleich der erhaltenen Versuchsergebnisse lehrt folgendes (vgl. Bild 3):

Wird z. B. die 200 mm hohe Säule bei $V = 620 \text{ cm}^3/\text{min}$ (Punkt 1) ebenso wie die Säule von 100 mm bei $V = 310 \text{ cm}^3/\text{min}$ (Punkt 2) mit $2,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{min}$ berieselt, so wird bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit ein Rückgang der SO_2 -Bindung festgestellt. Dies liegt wieder daran, daß sich bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit das Rieselwasser schneller sättigt, also letztlich für die vorgegebenen Verhältnisse nicht ausreicht. Wird dagegen die Rieselmenge proportional zur Oberfläche gewählt, die 200 mm hohe Säule also mit $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{min}$ berieselt (Punkt 3), so wird bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit die bessere Leistung erhalten.

4. Theoretische Schlußbetrachtung

Wenn in dem die Oberfläche der Marmorsteine bedeckendem Wasserfilm (vgl. Bild 4) keine Strömung vorhanden wäre, dann würde zunächst ebenfalls die Reaktion:



ablaufen. Hierbei findet an der Oberfläche ein Austausch von H^+ gegen die äquivalente Menge Ca^{2+} statt, so daß in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche festflüssig zunächst eine Verarmung an H^+ bzw. eine Anreicherung von Ca^{2+} eintreten würde. Daraus folgt eine Diffusion der H^+ in Richtung auf die Marmorsteinoberfläche bzw. eine Diffusion der gebildeten Ca^{2+} in entgegengesetzter Richtung, also in die Lösung²⁾.

²⁾ A. Eucken: Lehrb. d. chem. Physik, II. Band, S. 1427, Akadem. Verlagsges. Leipzig [1944].

Die Diffusion der Ca^{2+} bzw. H^+ würde aber nur so lange stattfinden, bis die Lösung mit Ca^{2+} gesättigt wäre.

Durch die Strömung im Wasserfilm wird nun ein Teil der von links in das betrachtete Volumenelement (vgl. Bild 4) eintretenden Ca^{2+} von der Strömung nach unten weggeführt, wodurch in dem Volumenelement, mit Bezug auf die Ca^{2+} , dauernd zwei Konzentrationsabfälle aufrecht

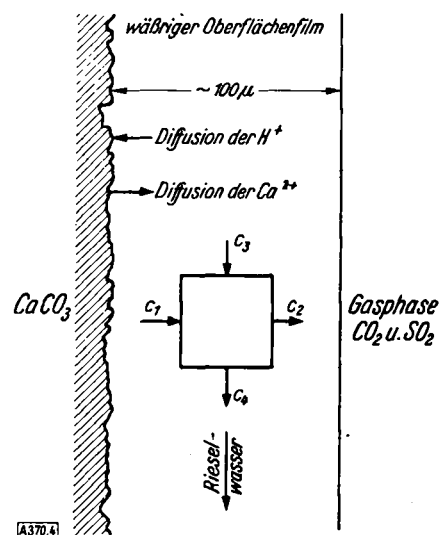


Bild 4

Zur Erklärung der Konzentrationsabfälle im Wasserfilm auf den Marmorsteinen. c_1 , c_2 , c_3 und c_4 bedeuten Ca^{2+} -Konzentrationen

erhalten werden, einer von links nach rechts und einer von unten nach oben. Im Beharrungszustand ist die Menge der in der Zeiteinheit in das Volumenelement eintretenden Ca^{2+} konstant und gleich der Menge der in der Zeiteinheit aus dem Volumenelement austretenden Ca^{2+} . Im Anschluß an die qualitative Wiedergabe dieser Verhältnisse in Bild 4, wo die Länge der eingezeichneten Pfeile diesen Mengen c_1 , c_2 , c_3 und c_4 proportional gewählt wurde, gilt also

$$c_1 + c_3 = c_2 + c_4 = \text{konstant.}$$

Für die H-Ionen liegen ähnliche Verhältnisse vor. Der Transport erfolgt aber in anderer Richtung als der Transport der Ca^{2+} .

Die Geschwindigkeit, mit der die Ca-Ionen von der Marmoroberfläche wegtransportiert werden, ist eine Funktion des Sättigungsgrades des Rieselwassers mit Ca^{2+} . Wie die Versuche gezeigt haben, kann der Sättigungsgrad bei gegebenem SO_2 -Gehalt der Kohlensäure, gegebener Gasgeschwindigkeit und gegebener Oberfläche der Marmorsteine durch eine genügende Berieselung stets so gering gehalten werden, daß die an der Oberfläche der Marmorsteine gebildeten Ca^{2+} in die Lösung hineindiffundieren und den H^+ und HSO_3^- den Weg zu weiteren Reaktionen freigeben.

Beim Herabfließen über die Marmorsteine sättigt sich das Rieselwasser immer stärker mit Ca^{2+} , so daß im Wasserfilm im unteren Teil der Säule größere Ca^{2+} -Konzentrationen als im mittleren und oberen Teil der Säule vorhanden sind. Für den Konzentrationsabfall der Ca^{2+} im Rieselwasser von unten nach oben längs der Säule dürfte eine logarithmische Funktion am wahrscheinlichsten sein.

Herrn Dr.-Ing. habil. K. Nesselmann und Herrn Dr.-Ing. K. W. Sorg danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen und die freundliche Unterstützung der Arbeit.

Eingeg. am 16. Juni 1951

[A 370]

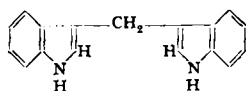
Zuschriften

Vorläufige Mitteilung über das β,β' -Diindolylmethan

Von Dr. H. Frhr. v. DOBENECK und Dr. G. MARESCHE, München

Die vorläufige Mitteilung von Schöpf und Thiesing¹⁾ veranlaßt uns, folgendes Ergebnis vorläufig mitzuteilen, das demnächst in anderem Zusammenhang publiziert werden soll:

Bei der Synthese von Gramin nach Kühn und Stein²⁾ bildet sich als Nebenprodukt in sehr geringer Menge das Methan folgender Konstitution vom Fp. 169° :



¹⁾ Diese Ztschr. 63, 377 [1951]. ²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 567 [1937].

Es ist dies der bisher unbekannte Grundkörper einer großen Zahl von Verbindungen, die z. B. schon E. Fischer und letzthin Snyder und Elie³⁾ dargestellt haben. Seine Konstitution bewiesen wir durch Cyclisierung des Diphenylhydrazons der α,α' -Diketopimelinsäure. Dieses Ergebnis geht über das der genannten Autoren nicht weit hinaus. Wir haben jedoch eine große Anzahl von Bildungsweisen dieses Körpers untersucht, z. B. aus Gramin, aus der quaternären Base, bei Amin-Austauschverfahren oder auch direkt aus Indol und Formaldehyd, die zusammen mit den Umsetzungen der neuen Verbindung eine Anzahl von Rückschlüssen auf den Verlauf der Mannich-Synthese und vor allem den der Kohlenstoff-Alkylierung erlauben. Wir vermuten, daß seine Bildung auch bei den Versuchen von Schöpf und Thiesing beobachtet werden kann.

Eingegangen am 8. September 1951 [Z 5]

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 71, 663 [1949].