

Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist auch bei verschiedenen Präparationen des gleichen Stoffes erstaunlich verschieden. Wir fanden⁸⁾ bei unseren Aluminiumoxyden Werte zwischen ca 1 und 20 sec für die Halbwertszeit. Je niedriger sie ist, desto besser eignet sich das Präparat für die Chromatographie. Leider haben aktive Präparate gewöhnlich eine schlechte Halbwertszeit, und man ist daher auf einen Kompromiß angewiesen; unser Aluminiumoxyd der Stufe I hat etwa die Halbwertszeit 4 Sekunden.

VII. Praktische Ergebnisse

Wir haben versucht, unter Berücksichtigung der besprochenen Gesichtspunkte 3 Arten von Aluminiumoxyd mit konstanten Eigenschaften²⁰⁾ zu entwickeln, die sich für die Chromatographie gut eignen. An etwa 50 verschiedenen Herstellungsarten wurden die Konstanten entsprechend dieser Arbeit bestimmt. Daneben wurde auch auf andere Punkte geachtet, die hier nicht mehr besprochen wurden, weil ihre Bedeutung bekannt genug ist: Staubfreiheit, geringe Abgabe von löslichen Salzen an Wasser, Gleichmäßigkeit der Körnung, Abwesenheit gasender oder katalytisch wirkender Verunreinigungen (Schwermetalle!). In Zusammenarbeit mit der Firma Woelm in Eschwege wurde die Fabrikation aufgenommen; dabei hat sich herausgestellt, daß sich die meisten Kennzahlen in ziemlich engen Grenzen konstant halten lassen. Die folgende Tabelle enthält die im Durchschnitt vieler technischer Herstellungen erhaltenen Werte:

Aluminium-oxyd Woelm	pH	Filtriergeschw. f. Wasser (cm ³ /min)	Aktivität Stufe	Austauschzahl Methylenblau ·10 ⁻⁶ Mol/g	Orange ·10 ⁻⁵ Mol/g	Auswaschbare Salze (%)
Alkalisch	9	0,13	I	30	0	0,15
Alkalifrei	7,5	0,13	I	0	0	0,06
Sauer	4	0,15	I	0	10	0,18

Die Halbwertszeiten sind besser als 5 sec.
Die Schüttdichten liegen zwischen 0,9 und 1.
Tabelle 2. Vergleich der Konstanten der 3 Aluminiumoxyd-Präparate.

Diskussion: Das alkalische Oxyd vom pH 9 entspricht am meisten den bisher im Handel befindlichen oder durch Erhitzen

²⁰⁾ Das Verfahren zur Herstellung des neutralen Aluminiumoxyds (durch vollständige Entfernung des Alkalis) stammt von Dr. Grasshof, dem auch hier für seine Mitarbeit gedankt sei.

von Tonerdehydrat erhältlichen Präparaten. Es hat aber den Vorteil einer besonders hohen Durchlässigkeit für Lösungen und einer konstanten hohen Aktivität (Azobenzolzahl 25–26). Das neutrale Oxyd kommt mit einem pH zwischen 7,5 und 8 den im Laboratorium aus Reinstaluminum oder organischen Aluminiumverbindungen hergestellten γ -Al₂O₃ nahe; es ist für die Chromatographie alkalienempfindlicher Stoffe aus organischem Lösungsmittel bestimmt¹⁴⁾. Das saure Oxyd ist ein Cl⁻-Austauscher; es dient den früher besprochenen Spezialzwecken. Alle 3 Oxyde lassen sich nach der auf S. 106 beschriebenen Weise in Stufen mit feststehender geringerer Aktivität erhalten.

Der wesentliche Unterschied der drei Präparate zeigt sich in den Austauschzahlen. Aus wässriger Lösung adsorbiert das erste nur basische, das dritte nur saure Farbstoffe; das alkalifreie Oxyd zeigt für beide nur eine sehr geringe Aufnahmefähigkeit¹²⁾.

VIII. Meßmethoden

1) Azobenzol-Zahl: In einem kleinen Kölbechen mit Schliffstopfen werden 0,5 g Adsorbens mit 3,00 cm³ einer 0,1-molaren Lösung von reinstem Azobenzol in absolutem Cyclohexan übergossen und mehrfach umgeschüttelt. Nach etwa 1 h wird abzentrifugiert und ein Teil der klaren Lösung in die 5-mm-Küvette des Pulfrich-Stufen-Photometers von Zeiss eingegossen, die sofort zu bedecken ist. Die Extinktion wurde mit dem Filter L II gegen reines Cyclohexan gemessen, der Verlust an Azobenzol festgestellt (Eichkurve) und hieraus nach der Formel

$$x = \frac{a}{m} \cdot (C_1 - C_2)$$

die adsorbierte Menge in Mol pro Gramm Adsorbens (x) berechnet. Es bedeuten: a = Volumen der Farbstofflösung in cm³; m = Adsorbens in g; C₁ = Anfangs- und C₂ = Endkonzentration der Farbstofflösung in Mol/cm³.

2) Methylenblau-Zahl: Entsprechend mit 15 cm³ einer 10⁻³-molaren Lösung von Methylenblau in Wasser, 0,25 g Adsorbens, Filter L III.

3) Orangezahl: Entsprechend 0,50 g Adsorbens mit 7,5 cm³ einer 0,01-mol. Lösung von Orange GG von Cassella, das chrom. vorgereinigt war.

Es hat sich herausgestellt, daß bei 2) und 3) colorimetrisch keine absolut gültigen Zahlen erhalten werden, da das Adsorptionsmittel das pH des Filtrats etwas ändert und damit auch die Extinktion der Farbstofflösung. Wir sind auf der Suche nach geeigneteren Farbstoffen. Zu Vergleichszwecken sind die erhaltenen Zahlen jedoch genau genug, da die Abweichungen immer in der gleichen Richtung liegen.

Wir danken Herrn Dr. h.c. Max Woelm, Eschwege, für das lebhafte Interesse und die tatkräftige Unterstützung, die er dieser Arbeit hat zukommen lassen.

Eingeg. am 3. November 1951 [A 406]

Analytisch-technische Untersuchungen

Schnellprüfung von Austauschern

Von Dr. M. ZIMMERMANN, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk

Die von H. Stach¹⁾ beschriebene Methode zur Prüfung von Austauschern wird von uns mit geringen Abweichungen seit 6 Jahren erfolgreich zur vergleichenden Schnellprüfung verschiedener Austauscher benutzt. Da wir auch Versuche unternahmen, die über die Stachsche Arbeit hinausgehen, seien einige neuere Befunde mitgeteilt. Es handelt sich dabei nicht um theoretische Untersuchungen, sondern um den Versuch, die Ergebnisse des langwierigen Filterversuchs durch eine Schnellprüfung vorherzubestimmen.

Beschreibung der Methode

In eine Glasflasche mit etwa 2,5 l Inhalt bringt man 2,5 g Austauscher, gerechnet auf Trockengewicht und 2 l Härtelösung (Leitungswasser). Die Flasche kommt sofort auf die Schüttelmaschine, und es werden dann Proben von jeweils 20 cm³ (100 cm³) nach 6, 12, 30 und 50 min entnommen und darin der Gehalt an CaO und MgO bzw. zusammen als Härte bestimmt. Dies ist photometrisch möglich, wobei die Härtebildner einzeln erfaßt werden. In letzter Zeit verwenden wir aber die Komplexonmethode, was eine wesentliche Vereinfachung bedeutet. Aus der so bestimmten Härte-

¹⁾ Siehe „Bewertung von Ionen-Austauschern unter besonderer Berücksichtigung ihrer Austauschgeschwindigkeiten“ von H. Stach, diese Ztschr 63, 263/267 [1951].

abnahme nach den verschiedenen Schüttelzeiten errechnet sich die entsp. Härteaufnahme des Austauschers. Zur Auswertung der Ergebnisse sind ferner die Bestimmung des Wassergehaltes des Austauschers sowie seiner Quellung je in einer besonderen Probe erwünscht. Gewöhnlich genügt die erstere. Man erhält so die zuverlässigsten Werte für die Austauschfähigkeit des Harzes in g CaO pro kg Austauscher. Da die übliche Angabe jedoch die in g CaO pro Liter Austauscher ist, muß auch die Quellung bestimmt werden. Damit kommt eine gewisse Unsicherheit in die Leistungsangabe, da sich eine Volumenbestimmung nicht mit der Genauigkeit einer Gewichtsbestimmung ausführen läßt, wenn man nicht von wesentlich größeren Mengen Austauscher ausgeht. Nach unseren Erfahrungen beträgt der Fehler 10–15%.

Auswertung der Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse werden entspr. Bild 1 aufgetragen. Die Beispiele zeigen, daß zwei Austauscher die Härte mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit aufnehmen. Der Austauscher I ist in viel kürzerer Zeit gesättigt als II, obwohl in der Endaufnahme kaum ein Unterschied zu bemerken ist. Wenn, was bei vorliegenden Versuchen der Fall ist, die Menge und Konzentration der angebotenen Härte sehr groß ist, so kann man den mit dieser Konzentration erreichten Endzustand der Sättigungsgrenze, also der max. Aufnahme, ohne großen Fehler gleichsetzen. Dieser Punkt wäre bei den Filterversuchen nur dann zu erreichen, wenn die Durchlaufgeschwindigkeit praktisch 0 würde.

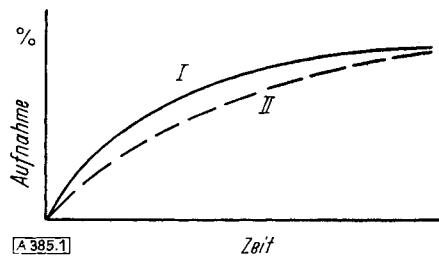


Bild 1
Auswertung der Versuchsergebnisse

Ein Produkt nach I wird trotz der gleichen maximalen Endaufnahmefähigkeit im praktischen Betrieb eine höhere Leistung ergeben als eines nach II. Damit ist bereits ein charakteristisches Kennzeichen des entsprechenden Harzes erlangt, worüber eine andere Methode keinen Aufschluß gibt.

Die Verhältnisse beim üblichen Filterversuch

Die Härteaufnahme beim Filterversuch wird so verlaufen, daß die oberen Schichten weitgehend gesättigt sind, während der untere Teil des Filters praktisch unbeladen bleiben muß. Diese Kurve wird somit ähnlich verlaufen wie im Schüttelversuch.

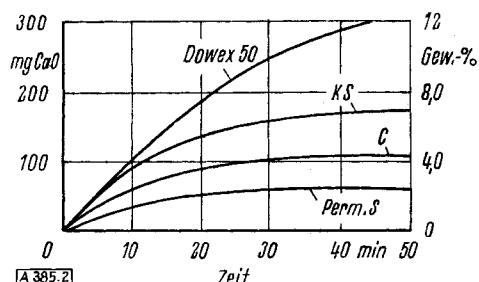


Bild 2. Ergebnisse aus Schüttelversuchen

Bild 2 zeigt die nach dieser Methode erhaltenen Kurven mit handelsüblichen Materialien, wie Wofatit KS, C, Dowex 50 und Permutit. Die mittlere Korngröße lag bei allen Vergleichsproben bei 0,5–1,0 mm.

Einfluß der Korngröße

Bei der Untersuchung verschiedener Korngrößen eines Produktes vom Typ eines abgeänderten KS-Harzes (Na-Harz) ergab sich ein Kurvenverlauf nach Bild 3.

Die Härte wird also um so schneller aufgenommen, je feiner das Material ist. Darüber hinaus nimmt das feinere Material unter den Versuchsbedingungen auch mehr Härte auf. Von etwa einer Korngröße ab 1,0 mm ist die Aufnahme bereits sehr verzögert, dagegen fällt die Endkapazität nicht weiter ab. Als Ursache für die höhere Härte-

aufnahme durch das feinere Material sind wohl in erster Linie die kleineren Diffusionswege und nicht das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen anzusehen.

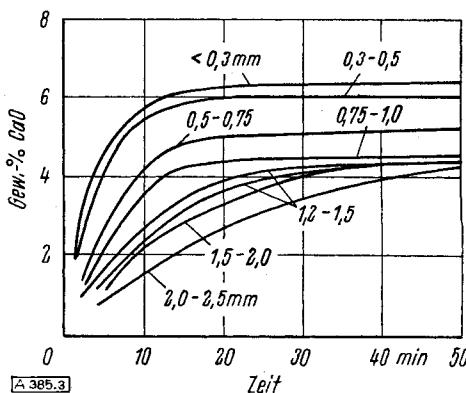


Bild 3
Abhängigkeit des Austausches von der Korngröße; Na-Harz, Leitungswasser bzw. konz. Gipslösung

Wasserstoff- und Natrium-Austauscher

Versuchsergebnisse mit demselben Harz als H-Austauscher zeigt Bild 4.

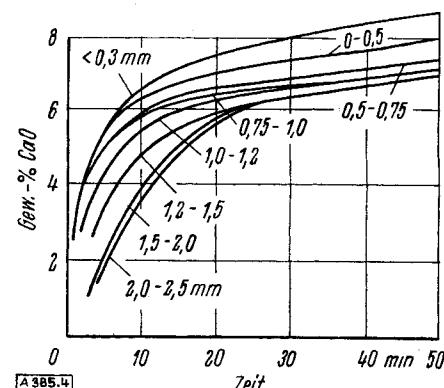


Bild 4
Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Korngröße; H-Harz mit Gipslösung geprüft

Ein Vergleich mit Bild 3 läßt erkennen, daß der Austausch des H-Ions rascher als der des Na-Ions verläuft, zudem nimmt die Härteaufnahme in der überprüften Zeit (180 min) stetig zu. Wie die Titration der H-Ionen in der Lösung zeigte, ist die H-Aufnahme im Austauschwasser geringer als die Gewichtsaufnahme Kalk im Austauscher. Gleichzeitig nimmt der Sulfat-Gehalt der Lösung entsprechend der Gewichtsdifferenz ab. Daraus muß geschlossen werden, daß neben dem Kalkaustausch durch Wasserstoff eine Oberflächenabsorption des Gipes parallel läuft. Man kann sich das so vorstellen, daß an der Oberfläche des CaO-haltigen Austauschers die Gipslöslichkeit so herabgesenkt wird, daß Gips oberflächlich ausfällt und festgehalten wird (Wirkung des Löslichkeitsproduktes).

Auswertung der Schüttelmethode für den normalen Filterversuch

Es liegt nahe, die mit der Schüttelmethode erzielten Werte mit dem normalen Betriebsfilterversuch zu vergleichen. Stach versucht dieses mit der Halbwertzeit, d. h. mit der Zeit, bei welcher die nutzbare Volumenkapazität (NVK) (vgl. Bild 3) erreicht worden ist.

Nach obigen Kurven wird mit geringen Ausnahmen (z. B. Dowex 50) schon nach 50 min Schüttelzeit die NVK (maximale Volumenkapazität) erreicht, was in einem

Filterversuch nie möglich ist. Die NVK liegt also in jedem Falle unter der MVK. Stach führt deshalb die relative Volumenkapazität =

$$RVK = \frac{NVK}{MVK}$$

ein. Nach eigenen Erfahrungen scheint es möglich, aus den Kurven der Schnellversuche die NVK einigermaßen richtig berechnen zu können. Nimmt man nämlich an, daß in einem Filter, der gerade bis zum Durchbruch beladen ist, die Menge der ausgetauschten Härtebildner nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie beim Schüttelversuch aufgenommen sei, so müßte der Mittelwert über die Fläche der Schüttelkurven etwa der NVK entsprechen. Diese Annahme dürfte auch annähernd zutreffen, wenn man von sehr hohen und engen Filtern absieht. Die Frage ist nur, mit welcher Endzeit man mißt. Wie die Ergebnisse der Tabelle 1 beweisen, scheint dieser Punkt mit der Zeit 50 min der Schüttelkurve (z. B. Bild 2) gut getroffen zu sein. Die Filterversuche a, b und c stammen von 3 verschiedenen Stellen.

Harz	g CaO/l Filterversuch *)			Schüttelversuch	
	a	b	c	g CaO/kg	g CaO/l
Z 59/153	19 g/kg	16	18	70/50	18,4
154	23	19	24	64/50	22
Z 16/1	20,6	—	—	47	19
/2	18	—	—	42	16
/3	21	—	—	57	22
/4	18,7	—	—	45	17
/5	20	—	—	57	18
/6	16	13	20	56	16
266	42	—	—	44	—
283 e	47	—	—	49	—
29 e	47	—	—	44	—
128	45	—	—	44	—
129	47	—	—	45	—
94 B + D	21	—	—	56	23
106 C + D.	22	—	—	62	24
59	20	15	22	48	16
69	18	14	19	52	17
131 d	18	—	—	48	19
131 e	18	—	—	50	17
131 a	18	—	—	48	19
26	15	—	—	40	15
21	13	—	—	45	14
Permutit	9,5	—	—	23	9,6

20 m/h 1 m/h

Tabelle 1

*) a Laborfilterversuch mit 20m/h Durchlauf; b Betriebsversuche mit 20m/h Durchlauf; c Laborfilterversuch mit 1m/h Durchlauf.

Die Übereinstimmung zwischen Filterversuch und Schüttelmethode ist überraschend gut. Wenn man die Schwankungen der einzelnen Prüfstellen beobachtet, scheint es mir richtiger zu sein, eine Methode für die Harze zu wählen, die unter allen Umständen einfache, reproduzierbare Werte liefert, anstatt von vornehmerein einen, den normalen Betriebsverhältnissen schlecht nachgeahmten Filterversuch als Standardmethode vorzuschreiben, welcher von Versuchsstelle zu Versuchsstelle stark schwankende Werte liefert.

Einfluß der Regeneriermittelmenge und Regenerierzeit

Bild 5 zeigt den Verlauf des Austausches für einen Kohle- und einen Harzaustauscher. Man sieht, wie der Harzaustauscher bei einer Regeneration mit 400% seiner MVK praktisch vollkommen regeneriert ist. Ein Heraufgehen auf das 10fache der MVK bringt kaum noch Effekte. Dagegen ist bei einem Austauschangebot von 200% der MVK der Austauscher noch nicht voll regeneriert. Bei dem

Kohlenaustauscher genügt noch nicht das 4fache der MVK, um den Austauscher voll zu regenerieren. Solche Kurven,

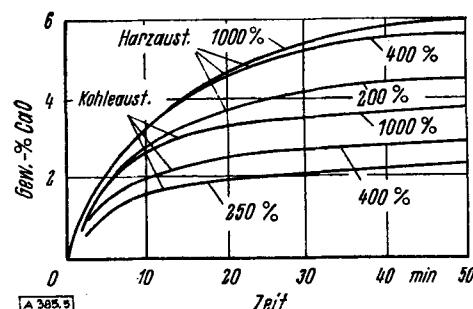


Bild 5
Einfluß der Regeneriermittelmenge

bei denen natürlich auch wieder die Korngröße eine Rolle spielen kann, werden sicher bei der Diskussion über die sog. Hungerregeneration wertvoll sein.

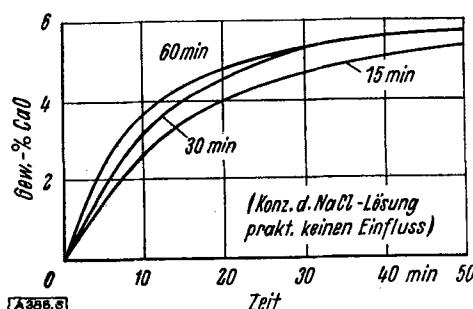


Bild 6
Einfluß der Regenerierzeit (400%)

Bild 6 zeigt, wie ein Harzaustauscher bei einer Behandlung von 15 min noch nicht völlig regeneriert ist. Er benötigt wenigstens 30 min, eine Steigerung auf 60 min ist praktisch ohne Einfluß. Auch die Konzentration der NaCl-Lösung ist belanglos, falls sie nur zur Vollregeneration ausreicht. Diese Kurve sollte invers zur Kurve des Bildes 2 sein, falls Austauscher und Regeneration mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen.

Anwendung

a) Abhängigkeit der Härteaufnahme vom Härteangebot:

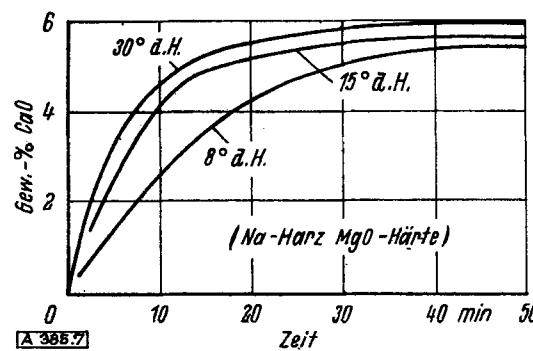


Bild 7
Einfluß des Härteangebotes (Konz.)

Bild 7 gibt die Schüttelkurve für Wässer verschiedener Magnesium-Härten wieder. Die Gesamtkapazität des Harzes (KS-Harz) nimmt mit dem Angebot zu. Aus dem Kurvenverlauf ist wahrscheinlich, daß die NVK mit der Gesamthärte des angebotenen Wassers ansteigt.

b) Abnahme des Gebrauchsfilters mit der Betriebszeit: Vielfach wird behauptet, daß die NVK von Betriebsfiltern mit der Betriebszeit abnimmt. Bild 8 zeigt,

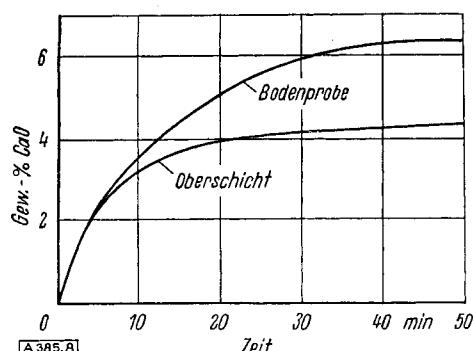


Bild 8. Kapazität eines Austauschers (nach längerer Betriebszeit)

dass dieses für die Oberschicht des Betriebsfilters, nicht aber für seine untersten Lagen zutrifft. Da die Kurven anfangs zusammenfallen, die Austauschgeschwindigkeiten also gleich sind, muß man annehmen, daß die Kornoberfläche auch der oberen Filterschichten an sich noch in Ordnung ist, daß aber die Poren des Kornes verstopft werden,

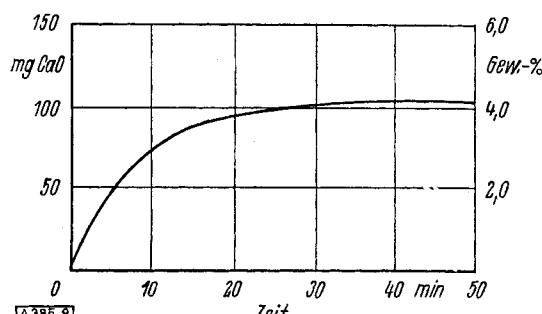


Bild 9. Aufnahme von Fe^{3+}

das Wasser also nicht mehr in das Innere einzudringen vermag. Das Korn der unteren Schichten ist dagegen noch gut erhalten. Bei einem Austausch des Filters braucht man also nur die oberen Schichten zu erneuern, während die unteren Schichten im Filter verbleiben können.

c) Der Austausch von Fe^{3+} -Ion: Vielfach tritt die Frage auf, ob die Harz-Filter auch Fe^{3+} -Ion austauschen. Wie Bild 9 beweist, ist der Austausch nicht schlechter als der für Kalk.

d) Der Austausch von Kalk- und Magnesiumhärte nebeneinander: Verschiedenen Austauschern wurde Magnesia zu Kalkhärte im Verhältnis 1:4,5 angeboten. Wie die Tabelle 2 zeigt, wird im Austausch das Verhältnis 1:4,5 auch wieder gefunden. Manchmal verschiebt es sich allerdings augenscheinlich zu geringeren Kalkmengen.

Harz	Verhältnis der aufgenommenen Härten
Nr. 1 H — Aust.	1 : 4,66
" 2 Na — "	1 : 4,84
" 3 H — "	1 : 4,05
" 4 H — "	1 : 3,5
" 5 Na — "	1 : 4,7
Z 34 H — "	1 : 3,84
Na — "	1 : 4,55
267 H — "	1 : 3,80
Na — "	1 : 4,0
Z 283 H — "	1 : 3,53
K S	1 : 4,77
C	1 : 4
P	1 : 4,25
Orsazid	1 : 4,6
K	1 : 4,9

Tabelle 2

Diese Harze sind also imstande, die Magnesiahärte bevorzugt auszutauschen. Die Ursache ist noch ungeklärt.

Eingeg. am 6. August 1951 [A 385]

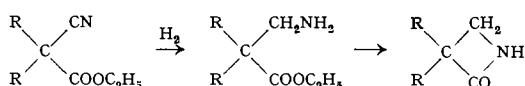
Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Göttingen

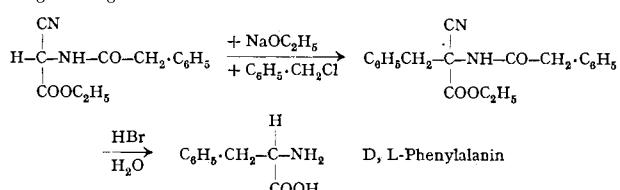
am 6. Dezember 1951

G. EHRHART, Frankfurt-Höchst: Über Aminosäuren.

Substituierte Cyanessigester gehen nach ihrer Hydrierung mit Grignard-Reagens eigenartigerweise verhältnismäßig glatt unter Alkohol-Abspaltung in β -Lactame über (W. Bestian):

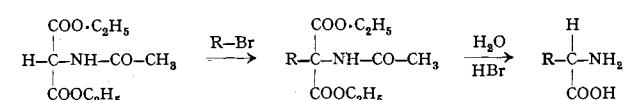


Die Übertragung dieser Reaktion auf Acyl-amino-cyanessigester, im Zusammenhang mit synthetischen Versuchen in der Penicillin-Reihe von Interesse, ist nicht ohne weiteres möglich. Dagegen erwiesen sich die Acyl-amino-cyanessigester als sehr vielseitig verwendbares Ausgangsmaterial für Aminosäure-Synthesen, bes. da das H-Atom des Essigsäure-Restes in Gegenwart von Alkoholat leicht mit verschiedenen Halogen-Verbindungen umgesetzt werden kann:



Auf diesem Wege sind auch α , β -Diaminosäuren und α , β -Diamine zugänglich. Analog kann der Acyl-aminomalonester

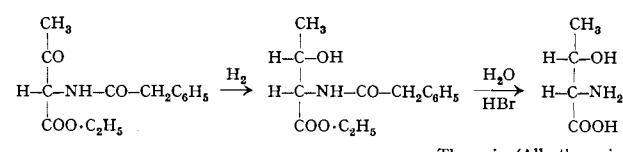
herangezogen werden, wie auch von amerikanischen Autoren mitgeteilt wurde (Albertson u. Mitarb.).



Diese Arbeitsweise leistete besonders bei der Synthese des Tryptophans gute Dienste.

Mit beiden Methoden, bes. der Acyl-amino-cyanessigester-Methode, sind eine Reihe bisher unbekannter α -Aminosäuren der Naphthalin- und der Heterocyclen-Reihe hergestellt worden.

Bei der Synthese der sich vom Serin ableitenden Aminosäuren treten jedoch nach diesem Verfahren Schwierigkeiten auf. Nimmt man nun aber als Ausgangsmaterial Acyl-amino-acetessigester, läßt sich z. B. Threonin bzw. Allo-threonin wesentlich leichter darstellen. Man reduziert den Ester am Ni-Kontakt und spaltet das Reaktionsprodukt anschließend mit HBr:



Threonin (Allo-threonin)

Um zu homologen oder substituierten Verbindungen zu gelangen, kann der Acyl-amino-acetessigester acyliert werden. Die Kondensation gelingt bei Gegenwart von frisch gefälltem Kalk besonders gut, nicht aber mit Alkali oder Alkoholat, durch welche Acylamino-acetessigester sehr leicht gespalten wird. Mit Benzoyl-