

203. Organische Derivate von Tonmineralien.

2. Mitteilung¹⁾.

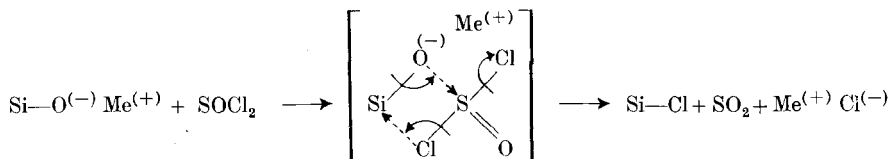
Alkoxy-, Alkyl- und Arylderivate des Montmorillonits

von H. Deuel und G. Huber.

(30. VI. 51.)

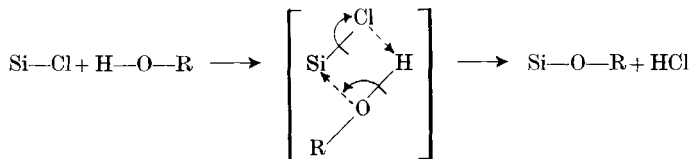
Die Bildung organischer Derivate von Tonmineralien eignet sich zum Nachweis von Si—OH- und Si—O⁽⁻⁾Me⁽⁺⁾-Gruppen in den Oberflächen dieser kristallinen Schicht-ebenenengitter. Durch Reaktion von H-Montmorillonit mit Diazomethan lassen sich Methoxy-Ton²⁾ und von K-Montmorillonit mit Alkyljodiden verschiedene Alkoxy-Tone³⁾ herstellen. Während sich bei diesen Veresterungsreaktionen Montmorillonit wie eine Säure bzw. wie ein Salz verhält, reagiert Acetylchlorid mit H-Montmorillonit analog wie mit einem Alkohol⁴⁾.

Durch Reaktion von Thionylchlorid mit H- bzw. Na-Montmorillonit lässt sich Montmorillonitchlorid herstellen.



Mit Wasser zersetzt sich Montmorillonitchlorid zu H-Montmorillonit und HCl. Gibbsit (Al₂O₃, H₂O) zeigt mit Thionylchlorid keinerlei Reaktion; es darf deshalb angenommen werden, dass Al-OH-Gruppen der Tonmineralien nicht substituiert werden.

Montmorillonitchlorid bildet mit Methanol und Äthanol Methoxy- und Äthoxymontmorillonit.



Die Alkoxymontmorillonite sind hydrophob. Die Si—O—R-Bindung wird von Wasser im Verlauf einiger Tage hydrolysiert. Mit Lauge

¹⁾ 1. Mitt. H. Deuel, G. Huber & R. Iberg, *Helv.* **33**, 1229 (1950); vgl. auch H. Deuel, *Clay Minerals Bull.*, im Druck.

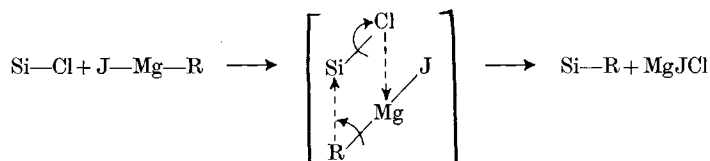
²⁾ G. Berger, *Chem. Weekblad* **38**, 42 (1941); C. r. Conférence de Pédologie Méditerranéenne, Alger-Montpellier (1947), 119.

³⁾ E. A. Hauser, in J. Alexander, *Colloid Chemistry* **7**, 431 (1950).

⁴⁾ J. E. Gieseking, *Adv. Agronomy* **1**, 187 (1949); Fourth International Congress of Soil Science **4**, 53 (1950).

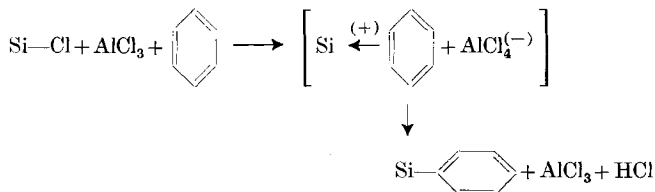
lassen sich die Ester leicht verseifen; die Reaktion scheint analog wie bei niedermolekularen Si-Estern¹⁾ pseudomonomolekular zu erfolgen.

Analog dem Verhalten von Siliciumchlorid²⁾ bildet Montmorillonitchlorid mit Äthylmagnesiumjodid Äthylmontmorillonit.

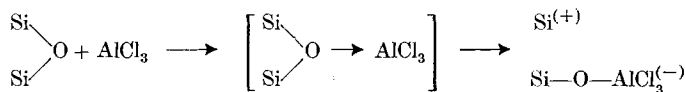


Äthylmontmorillonit ist hydrophob; er zeigt in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Äther und Benzol, eine geringe Quellung. Die Si—C-Bindung ist gegenüber Wasser, Lauge und Säure sehr stabil. — Durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf H-Montmorillonit (nach Zerevitinoff) kann der aktive Wasserstoff ermittelt werden. Allerdings können durch schwer entfernbare Wasser Fehler entstehen.

Die *Friedel-Crafts*-Reaktion lässt sich auch für die Synthese von organischen Tonderivaten verwenden. Montmorillonitchlorid reagiert mit Benzol bei Zugabe von Aluminiumchlorid zu Phenylmontmorillonit.



Da der Substitutionsgrad (s. Tabelle 1) bemerkenswert hoch ist, muss angenommen werden, dass ausserdem Si—O—Si-Bindungen durch das elektrophile AlCl₃ gesprengt werden. Die Spaltprodukte können dann Phenylderivate bilden.



Die Phenylmontmorillonite sind hydrophob; sie sind in Äther und besonders in Benzol quell- und dispergierbar. Mit wenig Benzol bilden sie eine fadenziehende Masse, aus der beim Stehenlassen dünne, glänzende Plättchen auskristallisieren. Die Si—C-Bindung des Phenylmontmorillonits zeigt gegen Wasser, Säure und Lauge hohe Stabilität.

¹⁾ R. Aelion, A. Loebel & E. Eirich, Am. Soc. **72**, 5705 (1950); Proc. Internat. Coll. Macromolecules, Amsterdam **1950**, 118.

²⁾ E. G. Rochow, An Introduction to the Chemistry of the Silicones, New York 1946; H. W. Post, Silicones and Other Organic Silicon Compounds, New York 1949; H. W. Kohl-schütter, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 1 (1949); W. Gerrard, Chem. and Ind. **1951**, 463.

Aus Tabelle 1 zeigt sich, in welchem Umfang organische Gruppen in die Oberflächen des Montmorillonits eingebaut werden können.

Tabelle 1.

Umtauschkapazität und Substitutionsgrad der Montmorillonitderivate.

	Umtausch- kapazität für Kationen Milliäq. pro 100g	Substitutionsgrad Milliäq. pro 100g	
		ber. aus Abnahme der Umtausch- kapazität gegenüber Na-Montmorillonit	ber. aus C- bzw. Cl- Analyse
Na-Montmorillonit . . .	110,0	—	—
Montmorillonitchlorid .	—	—	82,0
Methoxymontmorillonit 1	34,5	75,5	75,5
Methoxymontmorillonit 2	52,1	57,9	57,8
Äthoxymontmorillonit 1.	27,6	82,4	82,3
Äthoxymontmorillonit 2.	57,0	53,0	52,9
Äthylmontmorillonit . .	34,4	75,6	75,1
Phenylmontmorillonit 1.	28,0	82,0	108,1
Phenylmontmorillonit 2.	28,0	82,0	243,1

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass bei Montmorillonit die Umtauschkapazität für Kationen bei der Bildung organischer Derivate stark abnimmt. Da Umsetzungen nur an den Si-Schichten erfolgen können, so zeigt sich deutlich, dass Si—OH- bzw. Si—O⁽⁻⁾Me⁽⁺⁾-Gruppen wesentlich am Kationenumtausch beteiligt sind. Ähnliche Anschauungen finden sich in der Literatur¹⁾. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, dass niedermolekulare Kieselsäuren weniger dissoziieren als hochmolekulare²⁾. Es dürfte dies wohl damit zusammenhängen, dass die Ladungsdichte auf der Oberfläche der letzteren geringer ist; die Anzahl der dissoziierenden Gruppen pro Flächeneinheit ist ja bei diesen Makrosäuren kleiner, und es darf wohl angenommen werden, dass die Ladungsstellen auf dem an einsamen Elektronenpaaren reichen Anion nicht streng lokalisiert sind³⁾.

Nicht das ganze Kationenumtauschvermögen kann durch dissoziierte Si—O⁽⁻⁾Me⁽⁺⁾-Gruppen erklärt werden, weil bei allen Derivaten ein gewisser Anteil der Umtauschkapazität erhalten bleibt. Die Annahme sterischer Faktoren zur Erklärung dieser Erscheinung kann nicht befriedigen, da die Grösse der eingeführten Gruppen ohne Einfluss auf den Reaktionsumfang ist. Es ist durchaus möglich, dass die sauren, nicht derivatbildenden Gruppen des Minerals auf isomorphem Ersatz⁴⁾ beruhen.

¹⁾ Z. B. W. P. Kelley & H. Jenny, Soil Sci. **41**, 367 (1936).

²⁾ W. Pauli & E. Valko, Koll. Z. **36**, 334 (1925); A. J. Rabinowitsch & E. Laskin, Z. physikal. Ch. **134**, 387 (1928).

³⁾ Vgl. E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Göttingen 1948, S. 319.

⁴⁾ C. E. Marshall, Z. Kr. **91**, 433 (1935) etc.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial wurde Na-Montmorillonit (Wyoming-Bentonit¹⁾) verwendet. Die Zusammensetzung des luftgetrockneten Materials wurde nach den üblichen Methoden²⁾ ermittelt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Zusammensetzung des verwendeten Na-Montmorillonits.

SiO ₂	56,80%	Fe ₂ O ₃	4,30%	TiO ₂	0,24%
Al ₂ O ₃	19,40%	CaO	1,08%	MgO	Spuren

Zur Bestimmung der Umtauschkapazität für Kationen wurden 2 g Na-Montmorillonit in 250 cm³ Wasser suspendiert und durch eine Schicht von 20 Milliäq. Kationenaustauscher Amberlite IR-120 in der H-Form und 10 Milliäq. Anionenaustauscher Amberlite IR-400 in der OH-Form perkoliert. Das den H-Ton enthaltende Perkolat wurde mit 20 cm³ 5-n. CaCl₂-Lösung versetzt und 1 Stunde geschüttelt. Dann wurde gegen Bromthymolblau als Indikator titriert. Es wurden zur Neutralisation 22 cm³ 0,1-n. NaOH verbraucht. Die Umtauschkapazität beträgt demnach 110 Milliäq. Kationen pro 100 g. — Die Umtauschkapazität der organischen Derivate in der H-Form (s. Tabelle 1) wurde durch Titration mit 0,1-n. NaOH nach CaCl₂-Zusatz bestimmt. — Die Alkoxytone wurden nach Neutralisation zuerst alkalisch verseift, um den Gehalt an Estergruppen (Alkoxygruppen) zu ermitteln. Hierauf wurden die niedermolekularen Ionen des verseiften Präparates mit Kationen- und Anionenaustauschern entfernt und die gesamten sauren Gruppen bestimmt. Aus der Differenz der beiden Werte lässt sich der nicht-substituierte Anteil berechnen.

Zur Herstellung von Montmorillonitchlorid wurden 20 g getrockneter Na-Montmorillonit in ca. 20 cm³ Chloroform tropfenweise mit einem Gemisch von 14,4 cm³ Thionylchlorid und 50 cm³ Chloroform versetzt und unter Rühren 6 Stunden auf 70° erwärmt. Es war starke SO₂-Entwicklung zu beobachten. Hierauf wurde das Thionylchlorid-Chloroformgemisch abdekantiert und das Präparat mit Chloroform und Äther gründlich gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 70° 6 Stunden getrocknet. — Für die Herstellung der folgenden Präparate wurde stets frisch hergestelltes Tonchlorid verwendet. — Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurden 2 g Montmorillonitchlorid, die durch Reaktion von Thionylchlorid mit H-Montmorillonit gewonnen wurden, 30 Minuten mit Wasser am Rückfluss gekocht, zentrifugiert, und im Zentrifugat wurde die gebildete Salzsäure titriert. Es wurden zur Neutralisation 16,4 cm³ 0,1-n. NaOH verbraucht. Dementsprechend beträgt der Cl-Gehalt 82 Millimol. pro 100 g Montmorillonitchlorid.

Zur Herstellung von Methoxymontmorillonit wurden 10 g Montmorillonitchlorid mit 50 cm³ Methanol versetzt, und das Gemisch wurde unter Rühren 6 Stunden auf 70° gehalten. Hierauf wurde das überschüssige Methanol-HCl-Gemisch am Vakuum abgedampft und das Präparat mit Methanol und Äther gewaschen und im Vakuumtrockenschrank 48 Stunden bei 70° getrocknet. Der Methoxylgehalt (nach Zeisel) von zwei auf solche Weise hergestellten Proben betrug 2,34% und 1,79%.

Der Äthoxymontmorillonit wurde analog dem Methoxymontmorillonit hergestellt. Der Äthoxylgehalt von zwei Proben betrug 3,71% und 2,18%.

Äthylmontmorillonit wurde durch Einwirkung von Äthylmagnesiumjodidlösung, hergestellt aus 117 g Äthyljodid in 100 cm³ Äther und 18 g Mg-Spänen, auf 25 g Montmorillonitchlorid während 6 Stunden bei 40° unter Rühren gewonnen. Das Präparat wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumtrockenschrank 48 Stunden bei 70° getrocknet. Der C-Gehalt betrug 2,78%.

Die Herstellung von Phenylmontmorillonit erfolgte aus 10 g Montmorillonitchlorid und 50 cm³ Benzol unter langsamer Zugabe von total 1,43 g (Probe 1) bzw. 3 g

¹⁾ Der Na-Bentonit wurde uns in freundlicher Weise von der Firma C. G. Meier-Gaissert, Zürich, zur Verfügung gestellt.

²⁾ J. Jakob, Anleitung zur Gesteinsanalyse, Berlin 1928.

(Probe 2) AlCl_3 . Während 6 Stunden wurde bei 70° gerührt. Die Präparate wurden mit Wasser, Benzol und Äther gewaschen und im Vakuumtrockenschrank 48 Stunden bei 70° getrocknet. Der C-Gehalt der Proben betrug 8,57% und 18,94%.

Wir danken Fräulein dipl. sc. nat. *P. Miglioretto* und Herrn Dr. *R. Bach* für ihre Hilfe bei der Darstellung von Präparaten. Die *Zeisel*-Bestimmungen wurden von Herrn *Peisker*, Mikrolaboratorium, Brugg, und die C-Bestimmungen im Chem.-techn. Laboratorium der ETH. von Fräulein *E. Kunz* ausgeführt. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der *Arbeitsbeschäftigungskredite des Bundes* ermöglicht, für die wir bestens danken.

Zusammenfassung.

Es wird die Gewinnung von Methoxy-, Äthoxy-, Äthyl- und Phenylderivaten des Montmorillonits beschrieben. Es wurde dazu das Chlorid des Montmorillonits mit Methanol, Äthanol, Äthylmagnesiumjodid bzw. Benzol mit Aluminiumchlorid behandelt.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

204. Über die Entsalzung von Lösungen neutraler Aminosäuren mit Hilfe von Ionenaustauschern und ein neues präparatives Verfahren zur Gruppentrennung von Aminosäuren in Eiweisshydrolysaten

von **M. Brenner** und **Ruth Frey**.

(12. VI. 51.)

A. Entsalzung.

Wasser lässt sich mit Hilfe von Ionenaustauschern leicht und praktisch vollständig von gelösten Salzen befreien. Es gibt heute drei brauchbare Methoden, um solche Entsalzungen oder „Entionisierungen“ durchzuführen¹⁾. Sie sind alle dadurch gekennzeichnet, dass anwesende Salze in erster Stufe durch Kontakt mit einem stark sauren oder stark basischen Austauscherharz zerlegt werden, indem entweder die vorhandenen Kationen gegen Wasserstoffionen oder die Anionen gegen Hydroxylionen ausgetauscht werden. Die hierbei entstehende Säure oder Base wird dann in zweiter Stufe unter Verwendung eines beliebig stark basischen oder sauren Harzes durch Adsorption bzw. abermaligen Austausch zum Verschwinden gebracht²⁾.

Die Entsalzung von Aminosäurelösungen lässt sich nicht nach diesem Schema durchführen. Dies hängt damit zusammen, dass die in Wasserentsalzungsanlagen gebräuchlichen, stark sauren oder stark

¹⁾ *R. Kunin & F. X. McGarvey*, Ind. Eng. Chem. **43**, 734 (1951).

²⁾ Vgl. auch *C. Calmon*, in *F. C. Nachod*, „Ion Exchange“, New York 1949.