

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

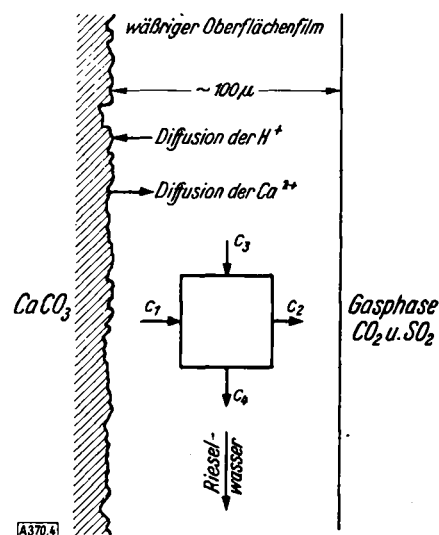


Bild 4

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]

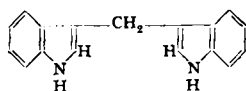
Zuschriften

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 quarternären 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].