

Diacétate d'isophoenicine. Traitée par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'anhydride acétique, l'isophoenicine ne subit pas la réaction de *Thiele*, mais se transforme simplement en dérivé diacétylé. 100 mgr. d'isophoenicine sont abandonnés durant 48 heures en présence de 0,6 cm³ d'un mélange de 100 vol. d'anhydride acétique et de 5 vol. d'acide sulfurique concentré. La solution est versée dans l'eau glacée. Le produit précipité durcit après un séjour prolongé sous l'eau; par recristallisation dans l'acide acétique glacial, il se sépare en belles paillettes jaunes fondant à 204—205°.

3,941 mgr. subst. ont donné 8,709 mgr. CO₂ et 1,47 mgr. H₂O

3,718 mgr. subst. ont donné 8,251 mgr. CO₂ et 1,32 mgr. H₂O

C ₁₈ H ₁₄ O ₈	Calculé C 60,33	H 3,94%
	Trouvé „ 60,27; 60,52	„ 4,18; 3,97%

Genève, Laboratoire de Chimie organique et inorganique de l'Université.

150. Über die Absorption von Kohlendioxyd durch wässrige Lösungen organischer Basen und Salze

von A. Guyer und G. Pürner.

(2. IX. 38.)

Für die Absorption von Kohlendioxyd sind neben Alkalihydroxyden und -Carbonaten oder Wasser unter erhöhtem Kohlendioxyddruck in neuerer Zeit verschiedene organische Verbindungen vorgeschlagen und in die Technik eingeführt worden. Diese verschiedenen zu Bedeutung gelangten Verbindungen lassen sich in zwei hauptsächliche Gruppen einteilen: Einerseits sind es starke Basen wie aliphatische und cyclo-paraffinische Amine, andererseits eignen sich hierfür Salze starker anorganischer Basen mit schwachen organischen Säuren, wie sie in Alkalisalzen von Aminosäuren oder in Alkali-phenolaten vorliegen.

Zu Bedeutung ist vor allem die Gruppe von Mono-, Di-, und Triäthanolamin gelangt¹⁾. Die wässrigen Lösungen dieser drei Verbindungen vermögen grosse Mengen Kohlendioxyd unter der Bildung von Salzen aufzunehmen, welche sodann in der Hitze wieder gespalten werden und die ursprüngliche Lösung zurückbilden.

Sodann sind Alkalisalze von Aminosäuren wie z. B. von Glykokoll oder Alanin eingeführt worden²⁾. Die Aufnahme von Kohlendioxyd geschieht in diesem Fall durch Verdrängung des schwachen Säureions.

¹⁾ *Girdler Corp.*, A. P. 1 783 901; *R. R. Bottoms*, Ind. Eng. Chem. **23**, 501 (1931); *L. Hirst* und *J. Pinkel*, Ind. Eng. Chem. **28**, 1313 (1936).

²⁾ *I. G. Farbenindustrie A.G.*, D.R.P. 601 701; 603 399; 603 526; 617 477.

Es wurde nun das Verhalten der beiden Körperklassen bei der Absorption und Bindung von Kohlendioxyd sowie bei der Zersetzung und Exsorption¹⁾ der gesättigten Lösungen an typischen Vertretern untersucht. Die durch die Versuche ermittelten Werte gestatten sodann, Schlüsse über die Abhängigkeit von Konstitution und Eignung zu ziehen.

Von den Verbindungen wurden ausgewählt:

Monoäthanolamin

Diäthanolamin

Triäthanolamin

ferner

Glykokoll-Natrium

Glykokoll-Kalium

Alanin-Kalium

Kurz vor Abschluss dieser Arbeiten referierte *Bähr* am Internationalen Chemiekongress in Rom²⁾ über die Absorptionsfähigkeit von Triäthanolamin, Kaliumcarbonat und den von der *I. G. Farbenindustrie A.G.* verwendeten „Alkazidlaugen“, deren chemische Zusammensetzung nicht angegeben wird. Im Gegensatz hiezu haben wir alle Versuche mit bestimmten chemischen Verbindungen von festgelegter Konzentration durchgeführt. Ferner haben wir direkte Auswaschversuche mit durch Stickstoff verdünntem Kohlendioxyd vorgenommen, während *Bähr* die Absorption von reinem Kohlendioxyd misst.

Die Versuche mit den verschiedenen Lösungen wurden wie folgt durchgeführt:

Es wurden jeweilen 100 g Lösung in einer Konzentration des betreffenden Stoffes von 20 Gewichtsprozent vorgelegt und sodann ein Gasgemisch, bestehend aus 80 Volumenprozent Stickstoff und 20 Volumenprozent Kohlendioxyd bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 7,5 Litern pro Stunde hindurchgeleitet. Durch Bestimmung der eingeleiteten und der nicht absorbierten Gasmengen wurde der Gehalt der Lösungen an Kohlendioxyd indirekt ermittelt.

Anschliessend wurde zur Bestimmung der Exsorption das vorher absorbierte Kohlendioxyd durch Erwärmen und Rühren der Lösung ausgetrieben und durch Messung der freiwerdenden Gasmengen der jeweilige Kohlendioxydgehalt der Lösungen berechnet.

Die durch die nachfolgenden Kurven dargestellten Werte zeigen die Kohlendioxydmengen in Litern und in Molen pro Mol Absorptionsmittel. Die ausgezogenen Linien bedeuten Absorption, die gestrichelten Exsorption.

¹⁾ *A. Guyer* und *B. Tobler*, Chem. Fabr. 7, 145 (1934).

²⁾ *H. Bähr*, Chem. Fabrik 11, 283—93 (1938).

Für die Absorptionsversuche wurde eine Apparatur verwendet, in welcher die Strömungsgeschwindigkeit und das Mischungsverhältnis der in die Versuchslösungen eingeleiteten Gase automatisch konstant gehalten wurden (siehe Fig. 1). Der Stickstoff und das Kohlendioxyd wurden zwei Druckbehältern entnommen, wobei die Gase während des Ausströmens unter dem Druck einer ständig gleichbleibenden Flüssigkeitssäule standen. Diese in Fig. 1 nicht gezeichneten Druckbehälter bestanden aus Flaschen, über welchen Niveaugefäße mit Überläufen angeordnet waren. Die diesen Niveaugefäßen in überschüssiger Menge zugeführten Sperrflüssigkeiten traten durch an ihrem unteren Ende U-förmig umgebogene Rohre frei in den Gasraum der Flaschen ein. Als Sperrflüssigkeit für den Stickstoff wurde Wasser verwendet; die für das Kohlendioxyd benötigte gesättigte Kochsalzlösung wurde durch eine Zahnradschleife im Kreislauf umgewälzt.

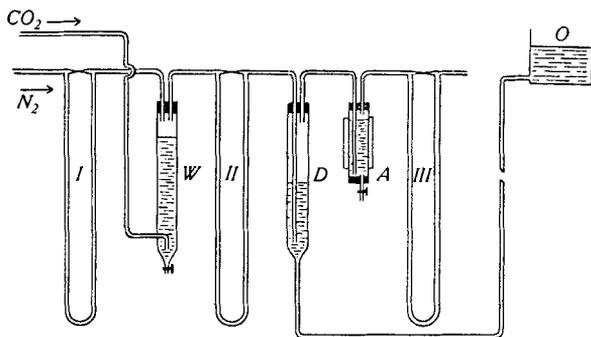


Fig. 1.

Der den Druckbehälter verlassende Stickstoffstrom wurde zur Kontrolle im Strömungsmesser I gemessen und dann mit dem Kohlendioxydstrom vereinigt. Der letztere wurde zuvor gedrosselt beim Durchgang durch ein Widerstandsgefäß W, das mit Kochsalzlösung in bestimmter Schichthöhe gefüllt war. Das Gasmischungs passierte zur Kontrolle den Strömungsmesser II und trat dann in das Druckausgleichsrohr D ein. Da während der Versuche der Widerstand im Absorptionsrohr jeweils zunahm, wurde der Gasstrom im Rohr D durch eine Schicht Kochsalzlösung zusätzlich gedrosselt. Dieses Rohr war manometerartig mit einer offenen Klärflasche O verbunden, so dass entsprechend dem steigenden Widerstand im Absorptionsrohr die drosselnde Flüssigkeitshöhe abnahm.

Aus dem Ausgleichsrohr wurden die Gase in das Absorptionsrohr A geleitet, dessen Einzelheiten aus Fig. 2 ersichtlich sind. Es bestand aus einem senkrecht stehenden, mit kleinen Raschig-Ringen gefüllten Glasrohr von 250 mm Länge und 35 mm Durchmesser. Das Gasmischungs trat am unteren Ende durch ein Schott'sches

Gasfilter Marke 33 c G 1 (F) ein; die nicht absorbierten Gase strömten durch einen aufgesetzten kleinen Rückflusskühler *K* zum Strömungsmesser III ab. Das Absorptionsrohr steckte in einem elektrisch heizbaren Mantelrohr *U* mit Zu- und Ablauf für Wasser. Die Temperatur der Lösung konnte am Thermometer *T* abgelesen werden.

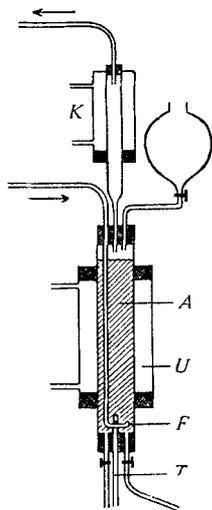


Fig. 2.

Die sehr empfindlichen Strömungsmesser wurden mit Gasmischungen und Strömungsgeschwindigkeiten des angewendeten Bereiches sorgfältig geeicht. Die Druckhöhen und Widerstandshöhen der Apparatur wurden vor Beginn der Versuche empirisch einreguliert.

Die Auswertung der Ablesungen am Strömungsmesser III wurde in folgender Weise vorgenommen:

Durch Subtraktion der Strömungsgeschwindigkeit der nicht absorbierten Gase von der konstanten Strömungsgeschwindigkeit der eingeleiteten Gase wurden Werte erhalten, die im mathematischen Sinne Differentialquotienten J der absorbierten Volumina V nach der Zeit t sind. Durch graphische¹⁾ Integration des Ausdruckes

$$V = \int_0^t J \cdot dt$$

wurden Kurven konstruiert, welche die Volumina des absorbierten Kohlendioxides als Funktion der Zeit und somit auch in Abhängigkeit von der Menge des eingeleiteten Kohlendioxides darstellen.

Die Exsorptionseinrichtung (Fig. 3) bestand aus einem Rundkolben *E* mit Verbindung zum Absorptionsrohr und mit einem Rührer *R* mit Quecksilberschluss. Das ausgetriebene Kohlendioxid wurde durch einen Rückflusskühler *L* zum Strömungsmesser IV abgeführt. Der Kolben stand in einem Ölbad mit Temperaturregler *V*. Die Heizung wurde so einreguliert, dass das Ölbad innerhalb ca. 15 Minuten eine Temperatur von 125—130° erreichte und dann beibehielt.

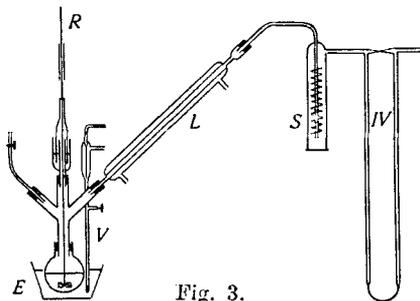


Fig. 3.

¹⁾ Hütte, des Ing. Taschenbuch, 26. Aufl., I, 183.

Der während des Anheizens entstehende Fehler in der Messung des ausgetriebenen Kohlendioxydes wurde durch Blindversuche bestimmt, und bei den Ablesungen entsprechend berücksichtigt. Zur Dämpfung der auftretenden Schwingungen der Messflüssigkeit war das U-Rohr des Strömungsmessers IV an einer Stelle verengt; ausserdem war eine Spiralwaschflasche *S* mit Paraffinöl vorgeschaltet.

Die Auswertung der Messergebnisse war prinzipiell gleich wie bei den Absorptionsversuchen: Durch Integration der Exsorptionsgeschwindigkeit und Subtraktion vom Anfangsgehalt wurde die zeitliche Abnahme des Kohlendioxydgehaltes der Lösungen gefunden.

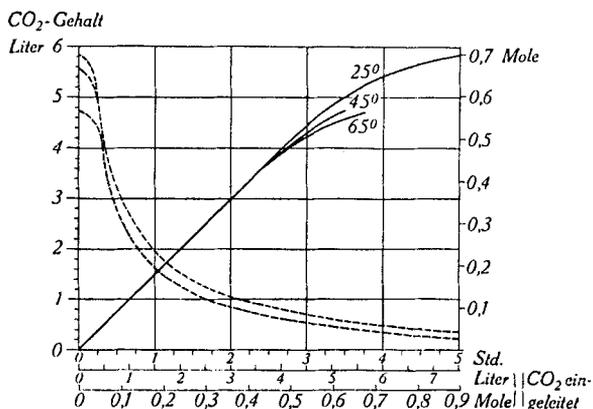


Fig. 4.

Monoäthanolamin.

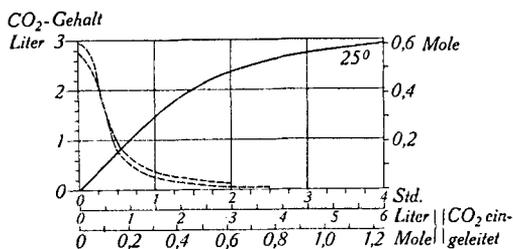


Fig. 5.

Diäthanolamin.

Nach diesen Kurvenbildern¹⁾ nehmen die drei Äthanolamine in molarer Beziehung ungefähr gleiche Mengen Kohlendioxyd auf, und zwar unter den gewählten Bedingungen bei 25° 0,6—0,7 Mol pro Mol Amin. Das entspricht beim Monoäthanolamin etwa dem 60-fachen, beim Diäthanolamin etwa dem 30-fachen und beim Triäthanol-

¹⁾ Die entsprechenden Zahlenwerte finden sich in Diss. Pürner, E.T.H. Zürich 1938.

amin etwa dem 20-fachen des eigenen Volumens der Lösung. Die absorbierten Kohlendioxydmengen, als Volumen gemessen, nehmen demzufolge vom primären über das sekundäre zum tertiären Amin stark ab.

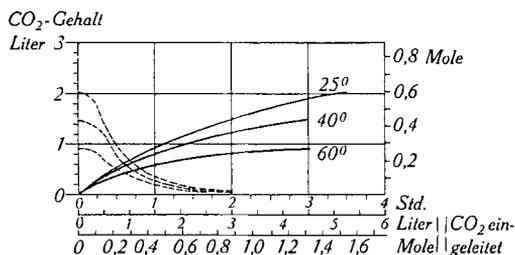


Fig. 6.

Triäthanolamin.

Beim Erhitzen geben alle drei Absorptionsmittel das Kohlendioxyd wieder ab. Dieses Austreiben wird bei Steigerung der Temperatur bis zu beginnendem Sieden praktisch vollständig. Mehrmalige Verwendung der Lösung ergab keine Abnahme der Reaktionsfähigkeit, obwohl *Parkes*¹⁾ annimmt, dass die Amine eine gewisse Zersetzung erfahren würden. *Bottoms*²⁾ gibt allerdings an, dass die Verluste bei dauerndem Betrieb in einem Jahr nur etwa die Hälfte der benützten Amine ausmachen.

Der Grad der Auswaschung von Kohlendioxyd ist bei gleichen relativen Sättigungsgraden beim Monoäthanolamin am höchsten, beim Triäthanolamin am geringsten. Der besseren und rascheren Absorption beim primären Amin steht, wie zu erwarten war, eine schlechtere und langsamere Regenerationsfähigkeit gegenüber. Di- und Triäthanolamin zeigen rasche und vollständige Exsorptionsfähigkeit; die für diese beiden Produkte gefundenen Zahlenwerte weichen nur unbedeutend voneinander ab.

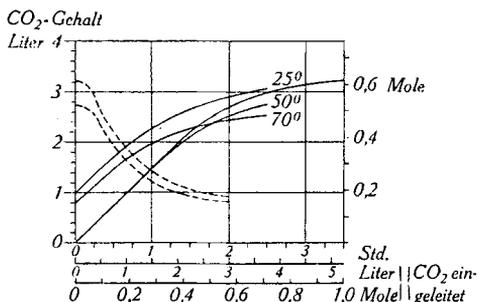


Fig. 7.

Glykokoll-Natrium

¹⁾ W. D. Parkes und R. B. Evans, Chem. and Ind. **57**, 388 (1938).

²⁾ Girdler Corp., A. P. 1 783 901; R. R. Bottoms, Ind. Eng. Chem. **23**, 501 (1931); L. Hirst und J. Pinkel Ind. Eng. Chem. **28**, 1313 (1936).

In analoger Weise wurden die Untersuchungen mit dem Natrium- und Kaliumsalz des Glykokolls ausgeführt, und um auch einen allfälligen Einfluss der Länge der Kette festzustellen auch noch auf das Alanin-Kalium ausgedehnt, welches zudem auch technische Anwendung findet.

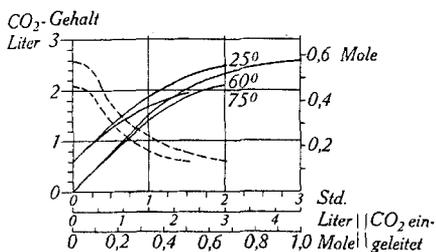


Fig. 8.
Glykokoll-Kalium

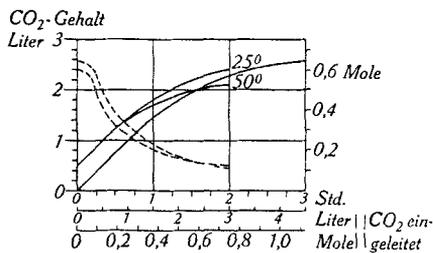


Fig. 9.
Alanin-Kalium

Wie aus den Kurven von Fig. 7—9 hervorgeht, nehmen die untersuchten Salze bei 25° ungefähr 0,6 Mol Kohlendioxyd auf, was dem 25- bis 30-fachen des Volumens der Lösungen entspricht. Das Natriumsalz des Glykokolls zeigt eine grössere Absorptionsfähigkeit als das Kaliumsalz. In Übereinstimmung damit lässt sich das erstere auch unvollständiger regenerieren. Vollständige Austreibung des Kohlendioxydes wurde unter den vorliegenden Bedingungen bei keinem der drei Salze erreicht.

Das Kaliumsalz des α -Alanins verhält sich demjenigen des Glykokolls sehr ähnlich; die gefundenen Werte für beide Produkte zeigen nur unbedeutende Unterschiede.

Um eine Beurteilung der neuen Waschflüssigkeiten gegenüber hierfür allgemein bekannten Stoffen zu ermöglichen, wurden die Versuche in völlig gleicher Weise auch mit Kaliumcarbonat¹⁾ durchgeführt (Fig. 10).

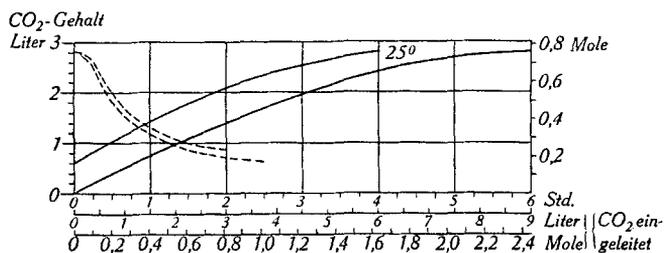


Fig. 10.
Kaliumcarbonat.

¹⁾ W. Allner, Chem. Fabrik 8, 344 (1935).

Ein Vergleich über die Eignung der beiden Gruppen organischer Absorptionsmittel und des Kaliumcarbonats zeigt folgende Verhältnisse:

Pottasche und die Alkalisalze von Glykokoll und Alanin weisen ähnliche Sättigungskapazität und ungefähr gleiche Regenerierbarkeit auf. Dagegen waschen die organischen Absorptionsmittel bei gleichen relativen Sättigungsgraden das Kohlendioxyd wesentlich vollständiger aus.

Der Absorptionsverlauf zeigt bei Triäthanolamin und Kaliumcarbonat nur unbedeutende Unterschiede. Dagegen ist die Exsorption beim Triäthanolamin vollständig und steht damit im Gegensatz zur Pottaschelösung.

Die untersuchten Alkalisalze von Aminosäuren absorbieren das Kohlendioxyd in ähnlicher Weise wie das Diäthanolamin, sind aber weniger leicht regenerierbar als das letztere.

Die angestellten Vergleiche werden präzisiert durch die in nachfolgender Tabelle verzeichneten Kennzahlen Z_1 — Z_6 . Diese Werte wurden eingeführt, weil eine einfache und übersichtliche mathematische Erfassung der Kurven unmöglich scheint, andererseits aber ein zahlenmässiger Vergleich erwünscht war.

Z_1 = Absorbiertes CO_2 , nach Einleiten von 2 Litern, in Prozenten der eingeleiteten Menge (25°).

Z_2 = Absorbiertes CO_2 , nach Einleiten von 4 Litern, in Prozenten der eingeleiteten Menge.

Z_3 = Absorbiertes CO_2 , nach Einleiten von $\frac{1}{2}$ Mol, in Prozenten der eingeleiteten Menge.

Z_4 = Absorbiertes CO_2 , nach Einleiten von 1 Mol, in Prozenten der eingeleiteten Menge.

Z_5 = Ausgetriebenes CO_2 , nach einstündiger Exsorption, in Prozenten der anfänglich in der Lösung enthaltenen Menge.

Z_6 = Ausgetriebenes CO_2 , nach zweistündiger Exsorption, in Prozenten der anfänglich in der Lösung enthaltenen Menge.

Diese Definitionen sind so gewählt, dass hohe Kennzahlen ein günstiges Verhalten der Absorptionsmittel bedeuten.

Kennzahlen und p_{H} -Werte.

	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5	Z_6	p_{H}
Monoäthanolamin . . .	100	100	100	70 ¹⁾	64	82	12,5
Diäthanolamin	92	66	86	57	90	97	11,6
Triäthanolamin	58	44	60	46	82	96	11,0
Glykokoll-Natrium . . .	100	76	96	62	53	70	11,5
Glykokoll-Kalium	92	64	92	58	60	75	11,0
Alanin-Kalium	88	62	90	63	65	80	10,6
Kaliumcarbonat	48	44	50	46	58	72	12,0

¹⁾ extrapoliert.

In dieser Tabelle sind auch die p_H -Werte der untersuchten Lösungen verzeichnet. Sie wurden mit einem Kompensationsinstrument von *Hartmann & Braun* zwischen einer Kalomel- und einer Antimonelektrode bestimmt. Es sollte geprüft werden, ob sich die Kennzahlen mit den p_H -Werten in einen bestimmten Zusammenhang bringen lassen. Es ergibt sich, dass, wenigstens innerhalb einer bestimmten Körperklasse, im allgemeinen einem grösseren p_H -Wert eine grössere Aufnahmefähigkeit und eine ungünstigere Regenerierbarkeit entsprechen. Der p_H -Wert einer Lösung allein erlaubt aber keineswegs genaue Voraussagen über ihre Eignung als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd.

Dagegen steht fest, dass alle für die Kohlendioxydauswaschung vorgeschlagenen organischen Basen Dissoziationskonstanten ungefähr von der Grössenordnung 10^{-4} aufweisen. Die Dissoziationskonstanten der schwachen Säuren, deren Salze mit starken anorganischen Basen für diesen Zweck geeignet sind, liegen durchwegs bei ca. 10^{-10} .

Techn.-chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule
Zürich.

151. Neue Reaktionen der Ascorbinsäure, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Farbreaktionen von Alkaloiden und Sterinen

von G. Woker und I. Antener.

(2. IX. 38.)

Vor etwa einem Jahr¹⁾ haben wir uns unter anderem mit einigen mit der Furfurolbildung aus Ascorbinsäure zusammenhängenden Farbenreaktionen befasst. Verbreitungsbereich und Stärke der Furfurolreaktionen schienen uns einen Ausbau der Nachweismethoden der Ascorbinsäure in dieser Richtung zu rechtfertigen. Auch legten sie den Gedanken nahe, die Ascorbinsäure umgekehrt als Reagens zu verwenden auf die im folgenden angeführten und weitere für die einschlägige Prüfung von uns ins Auge gefassten Alkaloide, sowie biologisch wichtige Körper mit einem Sterinskelett (Cholesterin, Sitosterin, Vitamin D, Gallensäuren, Follikel- und Corpus luteum-Hormone, Androsteron, Testosteron, Corticosteron und deren Verwandte). Auch nach der konstitutiven Seite haben wir begonnen, bei Alkaloiden und den genannten Körpern mit dem Sterinskelett, die Auswertungsmöglichkeiten verschiedener Art bei diesem Reaktionstypus festzustellen.

¹⁾ Helv. 20, 732 (1937).