

Der Azeotropismus und seine Anwendung für ein neues Verfahren zur Entwässerung des Äthylalkohols.¹⁾ (Auszug.)²⁾

Von Geheimrat Dr. R. FRITZWEILER und Dr. K. R. DIETRICH,
Reichsmonopolverwaltung für Branntwein, Berlin.

(Eingeg. 5. April 1933.)

II. (experimenteller) Teil.

Mitbearbeitet von Dr. Helene B a n k.

Die Eignung eines Entziehungsmittels zur Entwässerung des Äthylalkohols mittels des azeotropischen Verfahrens hängt hauptsächlich von zwei Faktoren ab, die ihren zahlenmäßigen Ausdruck in folgenden Quotienten finden:

Wirtschaftliche Wasserentziehung:

$$\frac{\text{Wassergehalt der wasserreichen Schicht}}{\text{Menge des ternären Gemisches}} \cdot 100$$

Wirtschaftliche Dekantation:

$$\frac{\text{Menge der wasserreichen Schicht}}{\text{Wassergehalt der wasserreichen Schicht}}$$

Diese Quotienten wurden von uns bei einer größeren Anzahl von organischen Flüssigkeiten bestimmt³⁾. Daraus folgte, daß dem Idealfall, für den die wirtschaftliche Wasserentziehung = 100 und die wirtschaftliche Dekantation = 1 ist, keine der untersuchten Substanzen nahekommt. Die wirtschaftliche Dekantation ist zwar in einigen Fällen nicht viel größer als 1, doch es ist dann gerade bei diesen Substanzen der Wert für die wirtschaftliche Wasserentziehung ziemlich klein. Liegt andererseits der Wert für die wirtschaftliche Wasserentziehung hoch, so ist auch im allgemeinen der Wert für die wirtschaftliche Dekantation hoch, d. h. die wasserreiche Schicht ist mengenmäßig groß und ihre Aufarbeitung erfordert viel Dampf. Uns schien wegen seiner verhältnismäßig günstigen Wasserentziehung und Dekantation, seiner kleinen Verdampfungs- und spezifischen Wärme und nicht zuletzt wegen seines billigen Preises das Trichloräthylen besonders günstig zu sein. Weitere künftige Untersuchungen werden zeigen, ob ein noch geeigneteres Entziehungsmittel vorhanden ist.

Die ermittelte Verteilung und Zusammensetzung der Schichten des ternären Gemisches, das als Bestandteil Trichloräthylen enthält, gilt für eine Temperatur von etwa 20°.

Tabelle 1.

Raum-%	Temperatur 0°C	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
C_2HCl_3	bez. auf ob. Sch...	13,3	13,1	12,6	12,1	11,7	10,6	9,5
	bez. auf tern. Gem.	6,0	6,2	6,6	7,1	7,0	6,3 ⁴⁾	13,0
H_2O	bez. auf ob. Sch...	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8	0,7	1,2
	bez. auf tern. Gem.	37,8	38,0	39,3	41,6	42,3	40,1	46,4
C_2HCl_3	bez. auf unt. Sch.	5,0	5,0	4,9	5,0	4,9	4,5	4,4
	bez. auf tern. Gem.	86,7	86,9	87,4	87,9	88,3	89,4	90,5
H_2O	bez. auf unt. Sch.	79,5	79,0	78,5	76,5	76,5	73,0	70,5
	bez. auf tern. Gem.	68,9	68,6	68,6	67,2	67,5	65,3	63,8
H_2O	bez. auf unt. Sch.	2,0	2,1	2,2	2,4	2,5	3,5	3,4
	bez. auf tern. Gem.	1,7	1,8	1,9	2,1	2,2	3,1	3,1

Eine Änderung der Temperatur hat sowohl auf das mengenmäßige Verhältnis der Schichten zueinander wie auf die Zusammensetzung jeder Schicht Einfluß (vgl. Tabelle 1). Die wasserhaltige obere Schicht wird mit

¹⁾ Fritzweiler u. Dietrich, Angew. Chem. 45, 605 [1932].

²⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 4 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 15. Mai zum Sonderpreis von RM. 1,20 statt RM. 1,50. Bestellschein im Anzeigeteil.

³⁾ Tabelle im Beiheft.

⁴⁾ Aus der Reihe fallende Werte sind auf die ungenaue Kalibrierung der Meßzylinder zurückzuführen.

steigender Temperatur kleiner, die wasserarme entsprechend größer. Auf die Zusammensetzung der Schichten hat eine Temperaturerhöhung den entgegengesetzten Einfluß. Der Wassergehalt und der Gehalt an Trichloräthylen in der wasserhaltigen Schicht nehmen zu. Da jedoch der mengenmäßige Anteil der oberen Schicht am ternären Gemisch mit steigender Temperatur fällt, so gleichen sich diese beiden Faktoren in bezug auf das ternäre Gemisch aus, d. h. der Wassergehalt und der Trichloräthylengehalt, bezogen auf das ternäre Gemisch, sind für jede der untersuchten Temperaturen gleich.

In der wasserarmen unteren Schicht fällt der Trichloräthylengehalt mit steigender Temperatur, jedoch stärker als der mengenmäßige Anteil der unteren Schicht am ternären Gemisch wächst, so daß auch auf das ternäre Gemisch bezogen der Trichloräthylengehalt mit steigender Temperatur fällt. Der Wassergehalt der wasserarmen Schicht nimmt durch Temperaturerhöhung zu, und da der mengenmäßige Anteil der unteren Schicht am ternären Gemisch unter den gleichen Bedingungen auch anwächst, so ergibt sich, bezogen auf das ternäre Gemisch, ein geringes Anwachsen des Wassergehalts, das jedoch praktisch bedeutungslos ist. Zusammengenfaßt ergibt sich also die für den Großbetrieb wichtige Feststellung: Es ist einerseits unvorteilhaft, das ternäre Gemisch stark zu kühlen, da eine Anreicherung des Wassers in der oberen Schicht dadurch nicht erfolgt, wohl aber eine größere Menge wasserhaltiger Schicht aufzuarbeiten ist. Andererseits hätte es den Vorteil, daß der Trichloräthylengehalt der unteren Schicht bei Temperaturniedrigung wächst. In der Praxis kühlte man zweckmäßig nur bis auf 40°, da der zuletzt genannte Vorteil bei starker Abkühlung den oben genannten bei höherer Temperatur nicht aufwiegt.

Bei der Aufarbeitung der wasserreichen Schicht wurde untersucht, ob der in dieser Schicht enthaltene, wässrige Äthylalkohol durch einfache Destillation in einer Kolonne ohne vorherige Abscheidung des Trichloräthylens verstärkt werden kann.

Ein Gemisch von der Zusammensetzung der wasserreichen Schicht wurde etwas unterhalb der Mitte einer Kolonne eingeführt und in ihr destilliert; es gelang hierbei, am Fuße der Kolonne bei 99,8—100° das Wasser und am Kopfe der Kolonne ein Gemisch von folgender durchschnittlicher Zusammensetzung abzuziehen:

3,5 Raum-% Wasser, 85,5 Raum-% Alkohol, 11 Raum-% Trichloräthylen.

Das Rücklaufverhältnis Destillat/Rücklauf überschritt den üblichen Wert von 1:5 nicht. Der in diesem Gemisch enthaltene Alkohol hatte also im Durchschnitt eine Weinestärke von 96 Raum-%⁵⁾. Das Gemisch enthielt ferner die Gesamtmenge des in der wasserreichen Schicht vorhandenen Trichloräthylens und konnte ohne weitere Behandlung der Entwässerungskolonne wieder zugeführt werden⁶⁾.

⁵⁾ Im großtechnischen Betriebe konnte eine Weinestärke von etwa 98 Raum-% erzielt werden.

⁶⁾ Es sei hier nur kurz erwähnt, daß auch bei der Entwässerung des Alkohols mit Benzol die Aufarbeitung der wasserreichen Schicht auf die eben beschriebene Art möglich ist, und zwar nicht nur, wenn die wasserreiche Schicht die theoretische Zusammensetzung von 7 Raum-% Benzol, 35 Raum-% Wasser, 58 Raum-% Alkohol hat, sondern auch bei höherem Benzolgehalt, wie er sich im Großbetrieb ergibt.

Weiterhin wurden Untersuchungen über die Abscheidung des Methylalkohols durchgeführt, die für die Herbeiführung einer guten Dekantation des ternären azeotropisch siedenden Gemisches Äthylalkohol-Wasser-Trichloräthylen notwendige Voraussetzung ist. Methylalkohol enthalten alle Rohspiritusarten, mit Ausnahme des Melasse-, Carbid- und Hefelüftungsbranntweins, in mehr oder weniger großer Menge als Nebenbestandteil. Um den Prozentsatz festzustellen, bis zu dem er die Dekantation des ternären Gemisches gar nicht oder praktisch nur unwesentlich beeinflußt, wurden dem azeotropisch siedenden ternären Gemisch je 2, 4, 6, 8 und 10 Raum-% der in ihm enthaltenen Äthylalkoholmenge an Methylalkohol zugesetzt und nach Trennung der Schichten voneinander in jeder Wasser, Trichloräthylen und Methylalkohol¹⁾ bei 20° bestimmt (Tab. 3).

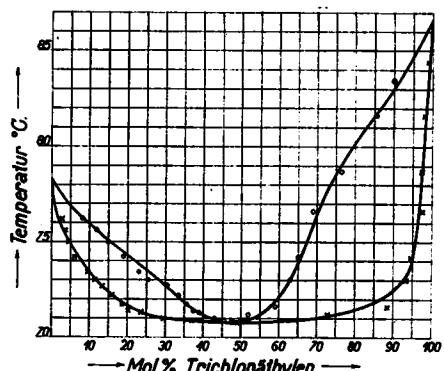


Abb. 1.
Siede- und Tauisobare des Systems
Äthylalkohol-Trichloräthylen.

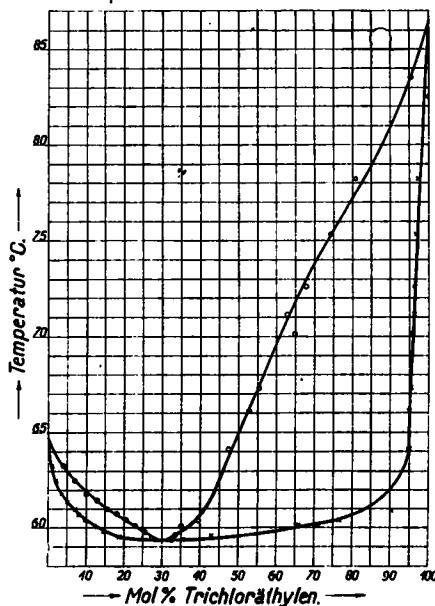


Abb. 2.
Siede- und Tauisobare des Systems
Methylalkohol-Trichloräthylen.

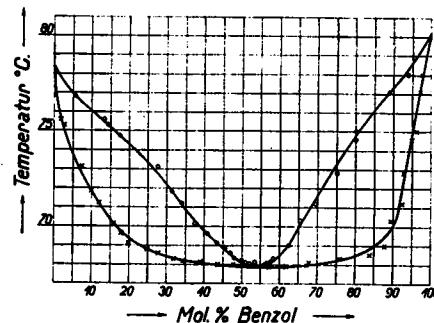


Abb. 3.
Siede- und Tauisobare des Systems
Benzol-Äthylalkohol.

untere Schicht enthält nun infolge ihres mengenmäßig größeren Anteils am ternären Gemisch mehr Methylalkohol, weshalb sie derart aufgearbeitet wurde, daß die beiden Arbeitsgänge, nämlich die Abscheidung des Methylalkohols und die Rektifikation des wässrigen Spiritus ohne vorherige Abscheidung des Trichloräthylen, in einer Kolonne vorgenommen werden.

Ein der Zusammensetzung der oberen Schicht entsprechendes Gemisch aus Trichloräthylen, Äthylalkohol und Wasser, das etwa 3% Methylalkohol enthielt, wurde kurz unterhalb der Mitte der Kolonne eingeführt.

In gleicher Weise wurde auch ein der Zusammensetzung der unteren wasserarmen Schicht entsprechendes Flüssigkeitsgemisch destilliert. Hierbei ergab sich, daß sowohl aus der wasserreichen als auch aus der wasserarmen Schicht der Methylalkohol in Form eines binären Gemisches Trichloräthylen-Methylalkohol leicht abgeschieden werden kann.

Tabelle 2.

Tern. Gemisch + CH ₃ OH	0%	2%	4%	6%	8%	10%
Obere Schicht						
Raum-%	12,6	14,7	17,0	18,9	20,5	20,1
C ₂ HCl ₃ bezogen	6,6	8,7	12,5	14,0	16,4	17,0
H ₂ O auf obere	39,3	36,1	32,5	28,7	26,0	25,6
CH ₃ OH Schicht	—	3,5	10,0	15,0	20,0	20,0
C ₂ HCl ₃ bezogen	0,8	1,3	2,1	2,6	3,4	3,4
H ₂ O auf ternäres	4,9	5,3	5,5	5,4	5,3	5,2
CH ₃ OH Gemisch	—	0,5	1,7	2,8	4,1	4,0
Untere Schicht						
Raum-%	87,4	85,3	83,0	81,1	79,5	79,9
C ₂ HCl ₃ bezogen	78,5	77,0	79,0	79,0	80,0	79,2
H ₂ O auf untere	2,2	2,2	2,1	2,0	1,0	2,0
CH ₃ OH Schicht	—	2,0	2,5	4,0	5,0	7,5
C ₂ HCl ₃ bezogen	68,6	65,7	65,6	64,1	63,6	63,3
H ₂ O auf ternäres	1,9	1,9	1,7	1,6	1,5	1,6
CH ₃ OH Gemisch	—	1,7	2,1	3,2	4,0	6,0

Die Beimischung von Methylalkohol übt also keinen Einfluß auf die Wasserentziehung aus, d. h. es ändert sich nicht der absolute Wassergehalt der beiden Schichten. Dagegen ändert sich die Dekantation, d. h. das Mengenverhältnis der Schichten zueinander. Mit steigendem Methylalkoholgehalt wächst die Menge der wasserreichen (oberen) Schicht, und da der absolute Wassergehalt sich nicht ändert, muß der relative Gehalt an Wasser (auf die obere Schicht = 100 bezogen) kleiner werden. Es wächst ferner mit steigendem Methylalkoholgehalt sowohl der relative als auch der absolute Gehalt an Trichloräthylen in der oberen, wasserreichen Schicht. Dementsprechend fällt er in der unteren Schicht. Die

Weiterhin wurden die Verdampfungsgleichgewichte für die binären Gemische Äthylalkohol-Trichloräthylen, Methylalkohol-Trichloräthylen, Äthylalkohol-Benzol und Methylalkohol-Benzol bestimmt, um einen Maßstab dafür zu gewinnen, ob im Vergleich zu dem System Benzol-Äthylalkohol die Abscheidung des Trichloräthylen aus dem absoluten Äthylalkohol durch Destillation eine häufigere Fraktionierung erforderlich macht.

Abb. 1, 2, 3 und 4 zeigen die Abhängigkeit der Siedetemperaturen von der Konzentration der Flüssigkeits- und der Dampfphase (in Mol.-% angegeben). Die obere Kurve

ist die Tauisobare, die untere die Siedeisobare. Die zu einer bestimmten Flüssigkeitskonzentration gehörende Dampfkonzentration liegt stets auf der durch den Flüssigkeitspunkt gehenden Parallelen zur Abszisse. Am Minimumsiedepunkt tangieren die beiden Kurven, Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung sind in diesem Punkt gleich.

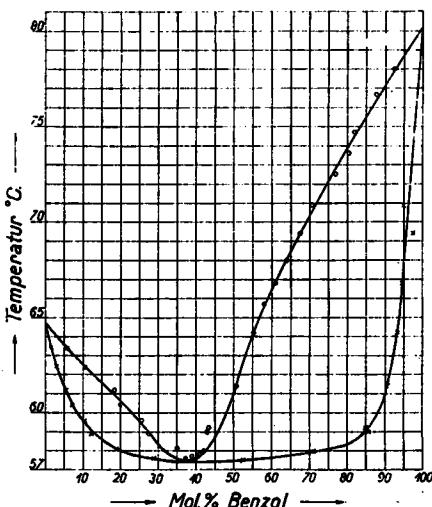


Abb. 4. Siede- und Tauisobare des Systems Benzol-Methylalkohol.

Für die Praxis ergibt sich bei vergleichender Betrachtung der Gleichgewichtskurven für Trichloräthylen-Äthylalkohol einerseits und Benzol-Äthylalkohol andererseits, daß die Möglichkeit der Abscheidung des Entziehungsmitteis vom absoluten Äthylalkohol in beiden Fällen ungefähr gleich ist und dementsprechend dafür eine ungefähr gleiche Anzahl Böden im unteren Teil der Kolonne erforderlich ist.

Um die Ausführung der Betriebsanalysen zu erleichtern, sind die Brechungsexponenten und spezifischen Ge-

wichte einer großen Anzahl Mischungen aus Äthylalkohol-Trichloräthylen, Methylalkohol-Trichloräthylen und Äthylalkohol-Methylalkohol-Trichloräthylen bestimmt und in einem *Gibbs'schen Dreieck*⁸⁾ aufgetragen worden. Sind Brechungsexponent und spezifisches Gewicht bekannt, so findet man aus dem Dreieck auf einfache und schnelle Art die Zusammensetzung des zu untersuchenden Flüssigkeitgemisches. [A. 29.]

⁸⁾ Vgl. die ausführliche Arbeit im Beiheft.

Über Fluorescenz von Olivenölen.

Von Dr. GULBRAND LUNDE und Dr. FRITZ STIEBEL

(Aus dem Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie, Stavanger.)

(Eingeg. 11. März 1933.)

Die Technik der Raffination von Olivenölen hat sich in den letzten Jahren so weit vervollkommenet, daß heute nicht nur Preßöle, sondern auch die aus den Preßkuchen extrahierten Öle zu Genußzwecken raffiniert werden können.

Durch das Auspressen der Oliven gewinnt man Öle verschiedener Qualität. Diese sind abhängig von Provenienz, Reife und Lagerungszustand der Früchte, sowie von dem Druck und der Temperatur des Auspressens. Die minderwertigeren Öle werden raffiniert und teilweise direkt, teils als Coupagede-Ole verwendet. Der Preßkuchen wird zwecks Gewinnung der letzten Öreste mit Schwefelkohlenstoff oder Trichloräthylen extrahiert. Die so gewonnenen Extraktionsöle nennt man Sulphuröl (oder Triöl). Die besten dieser Sulphuröle, die 4—12% freie Fettsäure enthalten, werden raffiniert und auch zu Speisezwecken verwendet, trotzdem dies in den meisten Exportländern verboten ist. Der Nachweis geringer Mengen dieser raffinierten Sulphuröle in reinem gepreßten Olivenöl (Vierge-Ole) ist außerordentlich schwierig, da die Kennzahlen der raffinierten Öle sich von denen der Preßöle nicht unterscheiden.

Die große Bedeutung dieser Frage geht besonders daraus hervor, daß das größte Exportland von Olivenölen, Spanien, 1930 einen Preis von 50 000 Pesetas für die Auffindung eines Verfahrens aufstellte, vermittels dessen man durch eine einfache Reaktion 5% raffiniertes Sulphuröl im Preßöl nachweisen könnte. Die Lösung dieser Frage auf chemischem Wege ist aber bisher nicht gefunden.

Frühere Autoren^{1—12)} haben darauf hingewiesen, daß die raffinierten Öle unter der Analysenquarzlampe eine andere Fluorescenz als die Jungfernöle zeigen. Einige dieser Autoren geben an, daß sie besonders durch rein qualitative Beobachtung eines Öles unter der Analysenquarzlampe 5—20% raffiniertes Öl im Jungfernöl nach-

weisen können. Wir haben diese Angaben, die sich auch vielfach widersprechen, nicht allgemein bestätigen können. Wir untersuchten unter der Analysenquarzlampe qualitativ die Fluorescenz von etwa 300 verschiedenen Ölen. Ein großer Teil davon waren Jungfernöle verschiedener Provenienz, ferner raffinierte Preßöle, raffinierte Sulphuröle und verschnittene Handelsöle.

Um einheitliche Versuchsbedingungen einzuhalten, wurden alle Öle in flachen, glasierten Porzellantiegeln, die sehr wenig Eigenfluorescenz haben, betrachtet. Man muß auch darauf achten, daß die Schichtdicke möglichst immer die gleiche bleibt und wenigstens so groß ist, daß die etwa doch vorhandene geringe Fluorescenz des Porzellans verdeckt wird.

Diese Untersuchungen ergaben, daß die Jungfernöle stets eine gelbe bis rotbraune Fluorescenz aufweisen. Die Fluorescenzfarbe ist abhängig von Provenienz, Art der Pressung und Lagerungsbedingungen der Öle, und zwar haben die hochgepreßten Öle eine mehr rötliche Fluorescenz. Die raffinierten Preßöle fluorescieren graublau, die raffinierten Sulphuröle hellblau und meistens kräftiger als die raffinierten Preßöle. Eine Unterscheidung von raffinierten Preßölen und raffinierten Sulphurölen bei qualitativer Betrachtung ist nicht möglich, da die graduellen Unterschiede zu gering sind.

Wir haben Mischungsreihen von Jungfernölen mit raffinierten Ölen in verschiedenen Verhältnissen hergestellt und konnten feststellen, daß durch die rein qualitative Beobachtung erst ein Zusatz von indestens 35% raffiniertem Öl mit aller Sicherheit nachgewiesen werden kann, falls man nicht das unverschnittene Jungfernöl zum Vergleich heranziehen kann. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch mit den Angaben früherer Autoren, die glauben, weit geringere Mengen nachweisen zu können.

Mehrere Autoren^{7, 9, 10)} sind der Ansicht, daß die Fluorescenz der Jungfernöle durch das Vorhandensein der natürlichen Farbstoffe Chlorophyll und Karotin bedingt sei. Sie haben die Fluorescenz spektroskopisch untersucht und eine rote Bande im Fluoreszenzspektrum der Jungfernöle bei 6690 Å nachgewiesen, die vom Chlorophyll herrührt. Diese Bande finden wir niemals bei raffinierten Ölen. Es ist versucht worden, diese rote Bande in raffinierten Ölen durch Zusatz von Chlorophyll künstlich wieder zu erzeugen, jedoch wurden nur einige der Autoren darauf aufmerksam, daß dies nur mit frisch bereitetem Chlorophyll gelingt und nicht mit technischem Handelschlorophyll. Dies technische Chlorophyll hat zwar noch die rote Absorptionsbande, während die rote Fluoreszenzbande verlorengegangen ist. Eine Verfälschung von raffinierten Ölen durch Zusatz von technischem Chlorophyll, was ja praktisch nur in Betracht kommt, wäre also leicht zu erkennen. Der andere in dem Jungfernöl natürlich vorkommende Farbstoff, Karotin, ist

¹⁾ Frehse, Ann. Falsifications 18, 204 [1925].

²⁾ A. Baud u. Courtois, ebenda 20, 574 [1927]. The Chemist and Druggist 110, 325 [1929].

³⁾ R. Marcille, Ann. Falsifications 21, 189 [1928].

⁴⁾ U. S. Bureau of Standards, Journ. Franklin Inst. 204, 805 [1927]. ⁵⁾ S. Musher, Journ. Oil Fat Ind. 5, 356 [1928].

⁶⁾ I. L. Deuble u. R. E. Schoetzow, Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20, 655 [1931].

⁷⁾ D. Mangrané, El Aceite de Oliva De Espana 11, nr. 17, 18 [1930]. — Daniel Mangrané, Química Analítica Y Fisiológica De Los Aceites Y Grasas, Barcelona 1929, S. 608.

⁸⁾ I. A. Pierce, Ztschr. Unters. Lebensmittel 59, 94 [1930].

⁹⁾ R. Stratta u. A. Mangini, Giorn. Chim. ind. appl. 10, 205.

¹⁰⁾ A. Le Roy Glantz, Ind. Engin. Chem., Analytical Edition 2, 256 [1930].

¹¹⁾ G. E. Trease, Pharmac. Journ. 124, 264 [1930].

¹²⁾ Henry Murcelet, Compt. rend. Acad. Sciences 190, 1120, 1552 [1930].