

Bei Buttermilch ließ sich die Haltbarkeit durch die Behandlung nach *Hofius* auf mindestens 18 Tage erhöhen. Nach 28 Tagen war der Geschmack leicht unrein, nach 35 Tagen waren Geruch und Geschmack ausgesprochen schlecht.

Bei Lagerung von roher und pasteurisierter Schlagsahne mit einem Fettgehalt von 30% in *Hofius*-Tanks war nach 30 Tagen ein malzig-caramelartiger Geruch und Geschmack zu bemerken. Nach 23 Tagen war die Sahne im Geruch und Geschmack noch einwandfrei, der Säuregrad hatte jedoch schon erheblich zugenommen (von 4,6 auf 8,0). Die Prüfung der Sahne auf ihre Schlagfähigkeit ergab gegenüber der unbehandelten Sahne hinsichtlich der Volumenzunahme, der Festigkeit und des Absatzens keine eindeutigen Unterschiede. Die Schlagzeit war jedoch etwas verlängert. Bei einem anderen Versuch mit auf 90° erhitzter Schlagsahne mit einem Fettgehalt von 37,5% war der Geruch und Geschmack nach 36tägiger Lagerung noch gut, wenn auch der Säuregrad leicht angestiegen war. Wurde Schlagsahne in Teilen an verschiedenen Tagen in einen *Hofius*-Tank gebracht und unter Sauerstoffdruck gesetzt, so war die Sahne am 10. Tag nach Beginn des Versuches wohl noch süß, im Geruch und Geschmack aber nicht mehr einwandfrei. Ein 20%iger Butterungsrahm, der im Wasserbad auf 95° erhitzt war, hielt sich 33 Tage im *Hofius*-Tank. Nach 18 Tagen wurde von diesem Rahm ein Teil sofort nach der Entnahme aus dem Druckgefäß mit 5% Rahmsäuerungskultur angesäuert und ein-

weiterer Teil nach vorheriger Pasteurisierung auf 95° mit nachfolgender Kühlung auf 17°. Während der letztere einen normalen Säuerungsverlauf aufwies, war die Säuerung bei dem ersten stark gehemmt. Der gewünschte Säuregrad wurde erst 21 h später erreicht.

Die Butter aus dem nach *Hofius* behandelten Rahm hatte stets einen etwas malzigen artfremden Geschmack, der sich auch bei der Lagerung nicht verlor.

Da die Möglichkeit bestand, daß durch die Sauerstoffbehandlung der Milchprodukte sich Wasserstoffsperoxyd bilden könnte, wurde auch in zwei Versuchsreihen dessen Nachweis versucht. Eine Bildung von Wasserstoffsperoxyd konnte jedoch nicht festgestellt werden. Auch die Ermittlung der Jodzahlen in 36%igem Rahm ergab nach der *Hofius*-Behandlung keine wesentlichen Veränderungen. Bei Milch und Buttermilch wurde nach der Lagerung in den Druckgefäß eine geringe Zunahme des Füllgehaltes festgestellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß flüssige Molkereierzeugnisse durch das *Hofius*-Verfahren bei einer Lagerungstemperatur unter 8° etwa 4 Wochen haltbar gemacht werden können.

Nach einem kurzen Bericht in „Die Umschau“²⁾ soll durch Zusammenarbeit von Prof. Dr. Richter, Kiel, und Apotheker *Hofius* die Lagerung unter 8° überflüssig sein, wenn die Milch vor der Sauerstoffbehandlung mindestens 3 h auf 58° erwärmt wird. [A. 154.]

²⁾ Umschau Wiss. Techn. 40, 872 (1936).

Quantitative Trennung und Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption im Vakuum (Auszug)*)

Von Dr. KURT PETERS und

WALTHER LOHMAR

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut
für Kohleforschung,
Mülheim (Ruhr)

Eingeg. 14. November 1936

Die vorliegende Trennungsmethode soll mit verhältnismäßig einfachen Mitteln eine schnelle und zuverlässige Zerlegung von Gasgemischen für analytische und präparative Zwecke ermöglichen. Nach den Erfahrungen, die auf Grund früherer Untersuchungen von Peters u. Weil¹⁾ aus dem hiesigen Institut vorlagen, war dieses Ziel am besten durch Adsorption der Gasgemische an aktiver Kohle und nachfolgende Desorption im Vakuum bei bestimmten Temperaturen zu erreichen. Andere Arbeitsweisen kamen für den beabsichtigten Zweck aus folgenden Gründen nicht in Betracht.

Die gasförmige Phase über einem verflüssigten Gasgemisch enthält in der Regel alle auch in der flüssigen Phase vorhandenen Bestandteile. Die Partialdrücke der leichter flüchtigen Stoffe haben nun zwar in einem solchen System einen um so größeren prozentualen Anteil am

Gesamtdruck, je tiefer die Temperatur und je kleiner dementsprechend der Gesamtdruck ist, man kann aber auf keine Weise erreichen, daß die Gasphase über einem flüssigen Gemisch von z. B. zwei benachbarten Kohlenwasserstoffen einer homologen Reihe oder über einem Gemisch von zwei isomeren Kohlenwasserstoffen zu 100% aus dem Dampf des leichter flüchtigen Bestandteiles besteht. Alle Methoden zur Trennung von Kohlenwasserstoffen, die auf Dampfdruckunterschieden beruhen, erfordern deshalb eine schrittweise Anreicherung der einzelnen Gemengteile durch wiederholte fraktionierte Destillation oder fraktionierte Kondensation, so daß eine quantitative Trennung eines Gemisches in die Einzelbestandteile auf diesem Wege in einer Operation nicht möglich erscheint. Nur durch Verlegung der einzelnen Teilvergänge der wiederholten Fraktionierung in einen gemeinsamen Raum, wie z. B. bei Kolonnenapparaten, ist eine nahezu vollständige Trennung u. U. erreichbar.

Bei Verwendung von Adsorptionsmitteln sind die Bedingungen für die Trennung wesentlich günstiger, weil die gasförmige Phase über einem adsorbierten Gasgemisch immer einen größeren Anteil der niedriger siedenden Substanz enthält als die gasförmige Phase über einer Flüssigkeit. Von diesem für die Gastrennung günstigen Umstand ist deshalb schon häufig Gebrauch gemacht

*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beitrag zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker Nr. 25“ und hat einen Umfang von 16 Seiten, einschl. zahlreicher Tabellen und 5 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 1. Februar 1937 Sonderpreis von RM. 1,20 statt RM. 1,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

¹⁾ Literaturhinweise s. die ausführliche Arbeit.

worden. Auch über dem Adsorbat wird die Zusammensetzung der Gasphase mit abnehmender Temperatur und damit sinkendem Gesamtdruck für die Trennung günstiger. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Kondensation bzw. Verdampfung binärer und komplizierter Gemische gibt es aber, wie Peters und Weil gezeigt haben, bei der Adsorption bzw. Desorption von Gasgemischen z. B. an Aktivkohle bestimmte Bedingungen, unter denen die Gasphase jeweils zu 100% aus der am leichtesten flüchtigen Substanz des adsorbierten Gemisches besteht, so daß eine quantitative Zerlegung in die reinen Komponenten in einer einzigen Operation möglich ist.

Bei Versuchen über die Adsorption von Edelgasen und ihre quantitative Trennung durch Desorption wurde von Peters und Weil der Nachweis erbracht, daß für jedes adsorbierte Gas eine kritische Desorptionstemperatur existiert, bei der das Gas im Vakuum quantitativ von der adsorbierenden Oberfläche entfernt werden kann. Bei einer nur geringfügig niedrigeren Temperatur ist dagegen auch bei höchstem Vakuum eine quantitative Desorption des gleichen Gases nicht zu erreichen. Diese kritischen Desorptionstemperaturen werden außer von der Natur der Gase und der Art der Adsorptionsmittel auch durch die Art und Menge der gleichzeitig adsorbierten anderen Substanzen beeinflußt. In je größerer Menge höher siedende Anteile im Verhältnis zur Adsorptionsmittelmenge vorhanden sind, desto mehr nähern sich die Desorptionserscheinungen den Verhältnissen der Destillation, und man kommt in ein Gebiet, in dem keine kritischen Desorptionstemperaturen mehr existieren. Umgekehrt folgt daraus, daß die kritischen Desorptionstemperaturen verschiedener Gase für die praktische Gastrennung um so ausgeprägter in Erscheinung treten, je größer die adsorbierende Oberfläche im Verhältnis zur adsorbierten Substanzmenge ist.

Bei Anwendung einer genügend großen Menge Aktivkohle, und zwar etwa 1 g je 100 cm³ Gas, können demnach von einem adsorbierten Gasgemisch die einzelnen Komponenten nacheinander rein abgepumpt werden, wenn die Temperatur des Adsorbates stufenweise jeweils von der kritischen Desorptionstemperatur des niedriger siedenden Gasbestandteils auf die kritische Desorptionstemperatur des nächst höher siedenden Gases erhöht wird.

An sich ist die Trennung von Gasen mit Hilfe von Adsorptionsmitteln noch auf zwei andere Arten möglich, die ebenfalls praktische Bedeutung haben, und zwar die Verdrängungsmethode und die Ausnutzung des Adsorptionsvorganges für die Trennung. Die Desorption durch Verdrängung, die z. B. von P. Schuflan zur technischen Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen benutzt wird, wobei Kohlensäure als Hilfsgas dient, hat zwar den Vorteil, daß alle Operationen unter Atmosphärendruck vorgenommen werden können. Sie hat aber den Nachteil, daß eine Trennung von Kohlenwasserstoffen mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen auf diese Weise nicht mehr möglich ist und daß noch höhere Kohlenwasserstoffe so hartnäckig von der Kohle festgehalten werden, daß sie im Kohlensäurestrom selbst bei 200° nicht zu entfernen sind, also für die Analyse verlorengehen. Beim Adsorptionsvorgang sind die Adsorptionsgeschwindigkeiten der Gase mit höherem Molekulargewicht geringer als die der niedriger siedenden Gase. Die durch Adsorption abzutrennenden höher siedenden Bestandteile werden also langsamer von der Aktivkohle aufgenommen als die leichter flüchtigen. Soll der Adsorptionsvorgang allein für die Gastrennung benutzt werden, so wirkt sich diese Tatsache ungünstig aus, während sie bei der Desorption die Trennung begünstigt. Eine quantitative Gastrennung ist an das Vorhandensein sehr kleiner Gasdrücke über der adsorbierten Phase gebunden, der Adsorptionsvorgang wird aber durch niedrigen Gasdruck verzögert. Diese beiden Methoden kommen deshalb für die

exakte quantitative Kohlenwasserstofftrennung ebenfalls nicht in Frage.

Zur Ausführung der Gastrennung durch Desorption im Vakuum ist im Prinzip nur ein kleines mit Aktivkohle gefülltes Röhrchen erforderlich, das auf verschiedene Temperaturen gebracht werden kann, und eine Pumpe, die das Absaugen der Gasfraktionen von der Kohle bei gutem Vakuum und das quantitative Auffangen und Messen dieser Gase erlaubt. Zum Pumpen wird am zweckmäßigsten ein Aggregat, bestehend aus einer Quecksilberdampfstrahlpumpe und einer Quecksilberhubpumpe in Serienschaltung benutzt. Zur Bestimmung der kritischen Desorptionstemperaturen werden die reinen Gase bei tiefer Temperatur an der Aktivkohle adsorbiert, und dann wird die Temperatur des Adsorbates ganz allmählich so lange erhöht, bis das Gas quantitativ abgepumpt werden kann. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen mit höherem Molekulargewicht erfolgt die Desorption schon bei etwas tieferer Temperatur, offenbar weil ein Teil der aktiven Oberfläche, die sonst bei dieser Temperatur die betreffenden Moleküle noch festhält, von den größeren Molekülen besetzt ist. Um eine quantitative Trennung eines Kohlenwasserstoffgemisches in die Einzelgase in einem Arbeitsgang sicher durchzuführen, ist deshalb die Kenntnis der für das betreffende Gemisch kennzeichnenden Desorptionstemperaturen erforderlich. Diese sind durch einen Desorptionsversuch bei langsam steigender Temperatur leicht zu ermitteln. Diese Arbeitsweise ist aber nur dann zu empfehlen, wenn wiederholt Gasgemische ähnlicher Zusammensetzung zur Untersuchung gelangen und wenn Tieftemperaturthermostaten zur Verfügung stehen, die eine bequeme Einstellung jeder beliebigen Temperatur gestatten.

In vorliegender Arbeit wurde mit Rücksicht auf die allgemeine Anwendbarkeit der Methode auf die genaue Einhaltung der kritischen Desorptionstemperaturen verzichtet. Es wurden nur folgende Temperaturbäder benutzt, die in jedem modernen Laboratorium leicht herzustellen sind und keiner besonderen Wartung bedürfen: flüssige Luft, Kohlensäureschnee-Aceton, Eis-Kochsalz-Mischung, schmelzendes Eis, Wasserbäder verschiedener Temperaturen und elektrische Heizbäder. Wird die Desorption bei den Temperaturen der genannten Bäder vorgenommen, so erhält man zwar die einzelnen Kohlenwasserstoffe nach einmaliger Desorption nicht immer in reinem Zustand, es konnte aber nachgewiesen werden, daß in jeder Desorptionsfraktion sicher nicht mehr als jeweils zwei benachbarte Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe bzw. der Olefinreihe vorhanden sind. Für analytische Zwecke ist das vollkommen ausreichend, weil bei solchen binären Gemischen mit einer Dichtebestimmung oder einer Verbrennung die genaue Zusammensetzung der Fraktion bereits zu berechnen ist. Für die Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen führt eine Wiederholung der Desorption mit einer Mittelfraktion in der Regel bereits zu dem absolut reinen Gas.

Zur Prüfung des Anwendungsbereiches der Desorptionsanalyse und zur Festlegung der Fehlergrenzen wurde eine Reihe verschiedener Kohlenwasserstoffgemische aus genau gemessenen Mengen der reinen Einzelgase hergestellt und in oben beschriebener Weise getrennt. Die für diesen Zweck erforderlichen Gase Methan, Äthan, Propan, n-Butan, i-Butan, Äthylen und Propylen wurden nach üblichen Methoden hergestellt und ebenfalls durch Desorption gereinigt. Nach zweimaliger bis dreimaliger Desorption waren alle Kohlenwasserstoffe bereits so rein, daß die Abweichungen vom theoretischen Molekulargewicht

(in der Größenordnung von $\frac{1}{100}\%$) bereits innerhalb der mit der Stockschen Gaswaage erreichbaren Fehlergrenzen lagen. Bei drei- bis fünfmal wiederholter fraktionierter Destillation im Vakuum zeigten die Gasdichten der gereinigten Kohlenwasserstoffe dagegen stets noch Abweichungen bis zu 3% vom theoretischen Wert. Auch n-Butan und i-Butan, die durch Destillation nur außerordentlich schwierig zu trennen sind, sind durch Desorption gleichfalls schnell absolut rein erhalten worden. Die mit diesen Gasen ausgeführten Dampfdruckmessungen haben auch zur Klarstellung verschiedener Unstimmigkeiten in der Literatur geführt. Der Siedepunkt des n-Butans ist danach mit $-0,7^\circ$ anzunehmen gegenüber dem meist angenommenen Wert von $+1^\circ$, und für das i-Butan ergibt sich ein Siedepunkt von $-10,9^\circ$ in Übereinstimmung mit einer Messung von Ackermann, der $-10,87$ angibt.

Die rein dargestellten Kohlenwasserstoffe wurden in Mengen von je einigen cm^3 unterteilt und in eine größere Anzahl mit Zerschlagventil versehene Röhrchen eingeschmolzen. Aus diesem Vorrat wurden dann binäre, ternäre und kompliziertere Kohlenwasserstoffgemische genau bekannter Zusammensetzung hergestellt und der Desorptionsanalyse unterworfen.

Je 15—50 cm^3 des Kohlenwasserstoffgemisches wurden zu diesem Zweck an 1 g Aktivkohle (Supersorbon IV, Lurgi) bei -185° adsorbiert und dann stufenweise bei -80° , -20° , 0° , $+20^\circ$, $+40^\circ$ und $+100^\circ$ je 10—20 min abgepumpt. Jede Desorptionsfraktion wurde entweder über glühendem Kupferoxyd, wie dies bei der technischen Gasanalyse üblich ist, verbrannt oder in der Stockschen Schwebewaage auf ihre Gasdichte untersucht. Bei Berücksichtigung der Abweichungen der einzelnen Kohlenwasserstoffe vom idealen Gaszustand ergab sich bei Messung der Gasdichte mit der Gaswaage eine Übereinstimmung der gefundenen Analyssendaten mit der Zusammensetzung des angewandten Gemisches bis auf $\pm 0,01\%$. Bei Untersuchung der Fraktion mit der Verbrennungsmethode waren die Ergebnisse auf $\pm 0,2\%$ genau.

Für die Analyse von Gemischen, die gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, sind zwei Trennungsmöglichkeiten geprüft worden, und zwar 1. Desorption des Gemisches und anschließende Untersuchung jeder Fraktion mit Hilfe der technischen Gasanalyse und 2. Hydrierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu gesättigten in einer Teilprobe, Entfernen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit aktivierter Schwefelsäure aus einer zweiten Teilprobe und anschließende Ausführung der Desorption mit jeder der beiden Proben, die dann nur gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten. Aus der Differenz der beiden Desorptionsanalysen ergeben sich die Prozentgehalte des Gases an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese zweite Methode liefert außerordentlich genaue Werte, wenn bei der Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit aktiverter Schwefelsäure keine höheren gesättigten Kohlenwasserstoffe mit angegriffen werden, was immer eintritt, wenn die Absorption nicht rechtzeitig unterbrochen wird. Bei der Hydrierung der einen Teilprobe ist aber aus dem Wasserstoffverbrauch der Gehalt des Gases an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bereits bekannt. Die Absorption mit Schwefelsäure wird deshalb nur so lange fortgesetzt, bis die aus der Hydrierung der anderen Teilprobe errechnete Kontraktion erreicht ist. So wird der bei der technischen Gasanalyse als grobe Fehlerquelle bekannte Angriff der Schwefelsäure auf die höheren gesättigten

Kohlenwasserstoffe auf ein Mindestmaß heruntergedrückt. Bei Benutzung der Stockschen Schwebewaage zur Ermittlung des mittleren Molekulargewichtes jeder Fraktion werden zudem auch alle Fehler der technischen Gasanalyse vermieden, die durch Aufnahme oder Abgabe von Gasen durch wäßrige Sperrflüssigkeiten und durch Absorptionsmittel eintreten. In dieser Form ist für die Analyse kompliziert zusammengesetzter Kohlenwasserstoffgemische eine Präzisionsmethode gegeben, die gleichzeitig auch als Mikromethode bezeichnet werden kann, wenn man die geringen erforderlichen Substanzmengen mit jenen vergleicht, die bei anderen Arbeitsweisen benötigt werden.

Für technische Analysen, die keinen so hohen Grad von Genauigkeit erfordern, kann die Arbeitsweise in mancher Hinsicht vereinfacht werden. Die Methode hat sich bereits bei verschiedenen Untersuchungen über Kohlenwasserstoffgase gut bewährt. Als Beispiel ist in der ausführlichen Mitteilung die Durchführung der Analysen von zwei Spaltgasen verschiedener Herkunft näher beschrieben. In einem Fall handelte es sich darum, außer dem Gehalt des Gases an den einzelnen Kohlenwasserstoffen auch festzustellen, wieviel von den beiden isomeren Butanen das Gas enthielt. Nach dreimaliger Desorption der Butanfraktion waren die beiden Isomeren bereits so vollständig getrennt, daß ihr Gehalt im Ausgangsgas auf 1% genau angegeben werden konnte.

Wenn es sich um die Analyse von Gasen handelt, die nur einen geringen Prozentgehalt an Kohlenwasserstoffen aufweisen, so werden diese vor der Desorptionsanalyse durch Ausfrieren mit flüssiger Luft von den bei -185° unkondensierbaren Gasen befreit, die gesondert analysiert werden. Flüssige Kohlenwasserstoffe, die als Dampf im Gas vorhanden sind, werden vor der Desorptionsanalyse gleichfalls abgetrennt. Sie weisen bei -80° nur einen so kleinen Dampfdruck auf, daß sie gemeinsam mit evtl. vorhandenem Benzol und der Feuchtigkeit des Gases fest zurückbleiben, während die Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bei dieser Temperatur im Vakuum verdampfen. Über einen Analysengang für die Totalanalyse technischer Gase mit Hilfe der Desorptionsmethode wird an anderer Stelle berichtet²⁾.

Das über die Trennung von Edelgasen aus den früheren Untersuchungen und über die Trennung von Kohlenwasserstoffen nunmehr vorliegende Material beweist, daß die Desorption im Vakuum als Methode zur analytischen Trennung und Reindarstellung von Gasen nicht nur sehr allgemein anwendbar ist, sondern auch in solchen Fällen relativ schnell zum Ziel führt, wo andere Arbeitsweisen versagen. Für die Reinheitsprüfung von Gasen wird die Methode in der Weise benutzt, daß die zu untersuchende Gasprobe adsorbiert und durch Desorption im Vakuum in einige Fraktionen zerlegt wird. Wenn die Dampfdrücke oder andere charakteristische physikalische Konstanten der Fraktionen übereinstimmen, ist dies ein sicherer Beweis für die Einheitlichkeit der Substanz. Diese Desorptionsprobe ist ebenso schnell auszuführen wie eine Verdampfungsprobe, aber in ihrem Ergebnis bedeutend zuverlässiger als diese. Sie ermöglicht außerdem eine sicherere Erfassung selbst sehr geringer Verunreinigungen an höher oder tiefer siedenden Substanzen.

[A. 146.]

²⁾ Diese Arbeit erscheint in der Brennstoff-Chemie.