

sungen zur Assoziation neigt, wobei der Assoziationsgrad von den Bedingungen wie Konzentration, Salzgehalt und pH abhängt. Erst kürzlich hat *Hawler*<sup>1)</sup> mit Streulichtmessungen diese Assoziations-tendenz auch bei Lösungen von isoliertem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Casein nachge-wiesen. Es ist nun sehr wohl möglich, dass grössere Teilchen, die bei höheren Caseinkonzentrationen im Assoziationsgleichgewicht bevor-zugt sind, dem Abbau durch das Lab weniger zugänglich sind als kleinere Teilchen. Bei der Zusammenlagerung der Molekülen werden vielleicht auch spaltbare Gruppen direkt abgedeckt.

#### SUMMARY.

During the action of crystalline rennin on solutions of  $\alpha$ -casein, Non Protein Nitrogen (NPN) soluble in 12 % trichloroacetic acid is split off. The NPN/time curves greatly resemble the ones obtained by *Alais, Mocquot, Nitschmann & Zahler* for whole casein. Both primary reaction and general proteolysis are clearly recognizable.  $\beta$ -casein under the same conditions shows only the general proteo-lysis (straight NPN/time curve). As is known, the  $\alpha$ -casein alone is responsible for the curdling of milk under the action of rennet. These results, therefore, support the assumption that the specific splitting reaction, which sets free a small amount of NPN very quickly, is directly responsible for the milk clotting.

Bern, Institut für organische Chemie der Universität  
und Theodor Kocher Institut.

---

## 108. Über den Einfluss von Salzzusätzen auf das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht wässriger Ameisensäure

von A. Guyer, A. Guyer jr. und B. Karth Johnsen.

(27. IV. 55.)

Für die destillative Trennung zweier Stoffe, die ein azeotropes Gemisch bilden oder bei denen die Lage der Gleichgewichtskurve die destillative Separierung erschwert, wird oft der Zusatz einer chemisch indifferenten, dritten flüssigen Komponente empfohlen. Es ist auch schon gezeigt worden, dass mittels löslicher Salzzusätze ganz ähnliche Wirkungen erzielt werden können.

So haben *Garwin & Hutchinson*<sup>2)</sup> die Einwirkung von Calciumchlorid auf die relative Flüchtigkeit des Systems Essigsäure-Wasser untersucht, wodurch diejenige des Wassers so stark erniedrigt wird, dass nicht wie üblich Wasser, sondern reine Säure als Destillat

<sup>1)</sup> *M. Hawler*, Arch. Biochem. Biophys. **51**, 79 (1954).

<sup>2)</sup> *L. Garwin & K. Hutchinson*, Ind. Eng. Chem. **42**, 727 (1950).

erhalten wird. Ähnliche Untersuchungen führten *Rieder & Thompson*<sup>1)</sup> am System Äthylalkohol-Wasser mit Kaliumnitrat, *Tursi & Thompson*<sup>2)</sup> und *Kyrides et al.*<sup>3)</sup> mittels Natrium- und Kaliumnitrat, Alkalisulfat, Natriumalkylat und Natriumarylat durch. *Jost*<sup>4)</sup> gelang es, die Komponente nach Zusatz von Calciumchlorid durch Destillation zu trennen. Er konnte im weiteren auch einen günstigen Einfluss auf das System Aceton-Wasser feststellen. Im System Phenol-Wasser konnten *Bogart & Brunjes*<sup>5)</sup> eine Erhöhung der relativen Flüchtigkeit des Phenols nach Beigabe von Natriumchlorid erwirken. In einer Veröffentlichung von *Fox*<sup>6)</sup> wird die Einwirkung von Natriumsulfat auf Äthylenglykol-Wasser gemischte beschrieben.

Nachstehend soll über die Einwirkung verschiedener Salzzusätze auf das System Ameisensäure-Wasser<sup>7)</sup> berichtet werden. Es fanden dabei Salze wie Calcium-, Magnesium- und Natriumchlorid, Calcium-, Natrium- und Ammoniumsulfat sowie Calcium-, Magnesium-, Natrium- und Ammoniumformiat Anwendung. Die dynamische Bestimmung des Phasengleichgewichtes wurde bei Atmosphärendruck in einem Umlaufapparat nach dem Prinzip von *Othmer*<sup>8)</sup> ausgeführt. Im Gegensatz zu allen früheren Arbeiten wurde nicht die Salzkonzentration in Bezug auf die totale Flüssigkeit konstant gehalten, sondern das Verhältnis von Gew. % Wasser zu Gew. % Salz. Es wurde dadurch möglich, das Phasengleichgewicht über den ganzen Säure-Wasser-Konzentrationsbereich zu bestimmen. Wird die Salzkonzentration auf die totale Flüssigkeitsmenge bezogen, so ist es infolge der geringen Löslichkeit der Salze in der Ameisensäure nicht möglich, den ganzen Konzentrationsbereich mit konstantem Salzgehalt zu untersuchen. Da mit gewissen Salzzusätzen eine Zersetzung der Ameisensäure eintritt, wurde auch das eventuell auftretende gasförmige Spaltprodukt (Kohlenmonoxyd) bestimmt.

**Chloride.** Die nachfolgende Fig. 1 gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Versuchsresultate mit Chloridzusätzen. Es sind darin die Gew. % Ameisensäure in der Flüssigkeitsphase (auf salzfreie Basis umgerechnet) gegenüber der Ameisensäurekonzentration der Dampfphase aufgetragen.

Aus dem Kurvenverlauf geht hervor, dass der Zusatz von *Calcium*- und *Magnesiumchlorid* die relative Flüchtigkeit der Säure über den ganzen Konzentrationsbereich erhöht. Für steigende Salzkonzentration nimmt die Säurekonzentration der azeotropen Mischung ab. Für  $f = \text{Gew. \% H}_2\text{O}/\text{Gew. \% CaCl}_2 = 2,4$  und  $f = \text{Gew. \% H}_2\text{O}/\text{Gew. \% MgCl}_2 = 3$  und 2,4 wird kein azeotroper Punkt mehr gefunden, d. h.

<sup>1)</sup> *R. M. Rieder & A. R. Thompson*, Ind. Eng. Chem. **42**, 397 (1950).

<sup>2)</sup> *R. R. Tursi & A. R. Thompson*, Chem. Eng. Prog. **47**, 304 (1951).

<sup>3)</sup> *L. P. Kyrides, T. S. Carswell, C. E. Pfeifer & R. S. Wobus*, Ind. Eng. Chem. **24**, 795 (1932).

<sup>4)</sup> *W. Jost*, Chem. Eng. Techn. **23**, 64 (1951).

<sup>5)</sup> *M. J. Bogart & A. S. Brunjes*, Chem. Eng. Prog. **44**, 95 (1948).

<sup>6)</sup> *C. Fox*, Univ. of Pennsylvania, Ref. 10.

<sup>7)</sup> *B. Karth Johnsen*, Diss. ETH., Zürich 1954.

<sup>8)</sup> *D. Othmer*, Ind. Eng. Chem. **20**, 743 (1928).

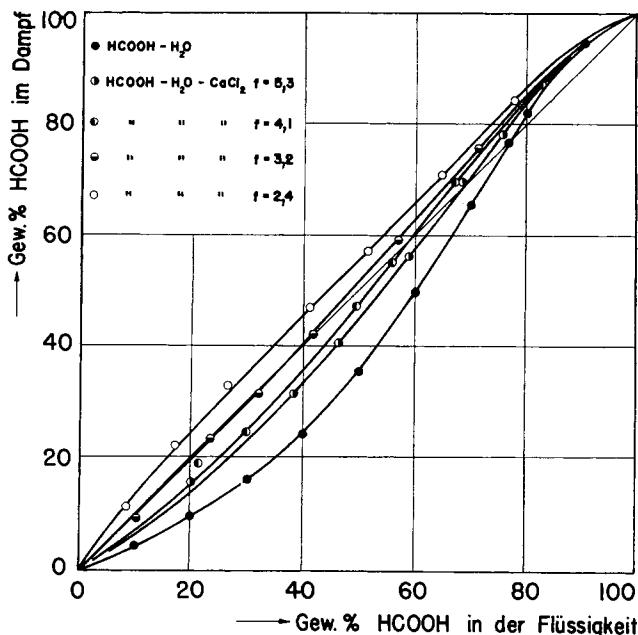


Fig. 1 a. Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit des Systems Ameisensäure-Wasser mit Zusatz von Calciumchlorid.

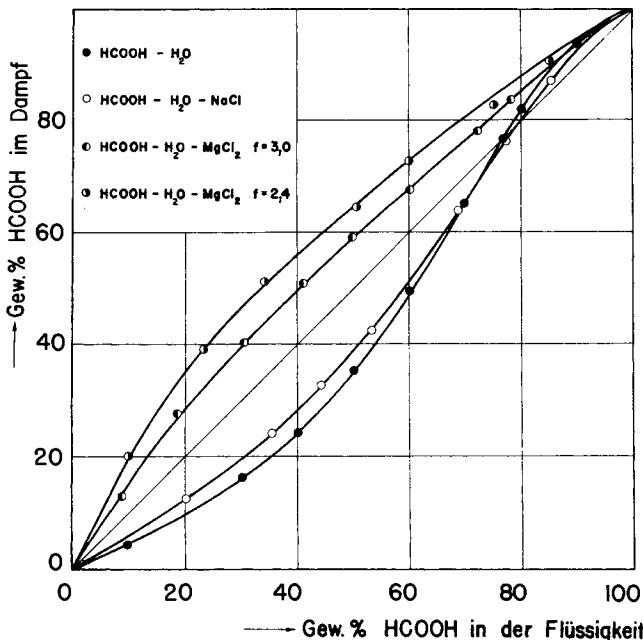


Fig. 1 b. Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit des Systems Ameisensäure-Wasser mit Zusatz von Magnesiumchlorid und Natriumchlorid.

die relative Flüchtigkeit der Säure ist für diesen ganzen Konzentrationsbereich grösser als diejenige des Wassers. Die Änderung des Phasengleichgewichtes ist erwartungsgemäss für hohe Säurekonzentrationen gering, nimmt aber mit steigendem Wassergehalt zu. Dies erklärt sich dadurch, dass auf Grund des Verhältnisses Wasser/Salz die Salzkonzentration für hohe Säurekonzentrationen gering ist.

Das Phasengleichgewicht des Systems Ameisensäure-Wasser-Natriumchlorid wurde für ein konstantes mittleres Verhältnis von  $f = 4,8$  untersucht. Das Gleichgewicht ist ebenfalls in Fig. 1 graphisch dargestellt. Natriumchlorid macht gegenüber dem Zusatz von Calcium- bzw. Magnesiumchlorid insofern eine Ausnahme, als die relative Flüchtigkeit der Säure oberhalb ca. 68 Gew.-% Ameisensäure abnimmt, unterhalb dieser Säurekonzentration mit steigendem Wassergehalt jedoch ansteigt. Bei mehr als 68 Gew.-% Säure ist somit die Affinität zwischen Salz und Säure grösser als zwischen Salz und Wasser, während unterhalb dieses Wertes umgekehrte Verhältnisse vorliegen.

Ein grosser Nachteil der Chloride besteht darin, dass sie in wässriger Ameisensäure einer Hydrolyse unterliegen. In Fig. 2 ist die Chlorwasserstoffkonzentration der Dampfphase als Funktion der Ameisensäure- und Salzkonzentration der Flüssigkeitsphase dargestellt. Bei steigender Ameisensäurekonzentration und einem konstanten Wert für  $f$  erhöht sich die Chlorwasserstoffkonzentration der Dampfphase. Dasselbe macht sich auch für konstante Ameisensäurekonzentration und steigende Salzkonzentration bemerkbar. Die Chlorwasserstoffkonzentration erreicht ein Maximum bei mehr als 80 Gew.-% Säure in der Flüssigkeit.

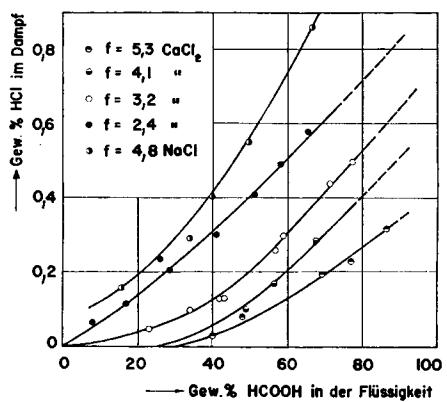


Fig. 2.

Chlorwasserstoffkonzentration der Dampfphase als Funktion der Ameisensäure- und Salzkonzentration der Flüssigkeitsphase mit Zusatz von Calciumchlorid und Natriumchlorid.

Sulfate. Wegen der geringen Löslichkeit von *Calciumsulfat* in wässriger Ameisensäure wurde im Unterschied zu den früheren Untersuchungen mit einer mit Salz gesättigten Flüssigkeitsphase gearbeitet. Die Daten für das Phasengleichgewicht sind in Fig. 3 zusammengefasst. Unterhalb ca. 50 Gew.-% Säure in der Flüssigkeitsphase ist dieser Salzzusatz wirkungslos. Oberhalb dieser Säurekonzentration wird eine geringe Verschiebung der Gleichgewichtskurve gegen höhere Ameisensäurekonzentration beobachtet. Der geringe Einfluss von Calciumsulfat mag in seiner geringen Löslichkeit liegen, die bei ca. 32 Gew.-% Säure 0,21 Gew.-%, bei 86 Gew.-% Säure dagegen nur 0,04 Gew.-% Salz beträgt.

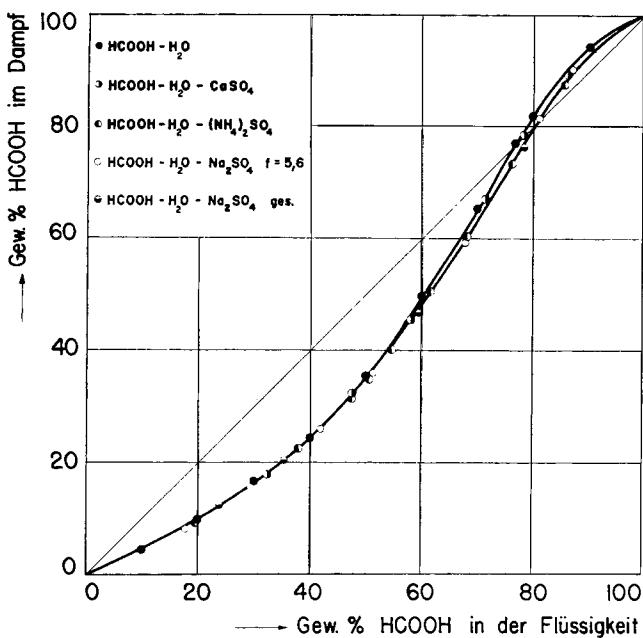


Fig. 3.

Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit des Systems Ameisensäure-Wasser mit Zusatz von Calciumsulfat, Natriumsulfat und Ammoniumsulfat.

Beim Zusatz von *Natriumsulfat* wurden zwei Versuchs-Serien durchgeführt, die eine mit  $f = 5,6$ , die zweite mit einer mit Salz gesättigten Flüssigkeitsphase.

Für die Versuche mit *Ammoniumsulfat* betrug die Salzkonzentration  $f = \text{Gew. \% H}_2\text{O}/\text{Gew. \% (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4 = 6,4$ . Es konnte dabei festgestellt werden, dass beide Salze einen ganz ähnlichen Einfluss auf das Gleichgewicht ausüben, wie es schon bei Calciumsulfat gezeigt wurde.

Wie bereits für Calciumsulfat festgestellt, haben auch Natrium- und Ammoniumsulfat bei höheren Ameisensäurekonzentrationen nur einen geringen Einfluss. Im oberen Säurekonzentrationsbereich bewirken diese Zusätze eine geringe Erhöhung der relativen Flüchtigkeit des Wassers.

Unterhalb ca. 40 Gew.-% Ameisensäure findet keine Dehydrierung statt, darüber nimmt aber die Zersetzung mit steigender Säurekonzentration rasch zu.

**Formiate.** Für *Calcium-* bzw. *Magnesiumformiat* wurde das Phasengleichgewicht mit an Salz gesättigter Lösung ermittelt. Aus der Lage der Gleichgewichtskurven in Fig. 4a geht eindeutig hervor, dass der Einfluss dieser Zusätze sehr gering ist.

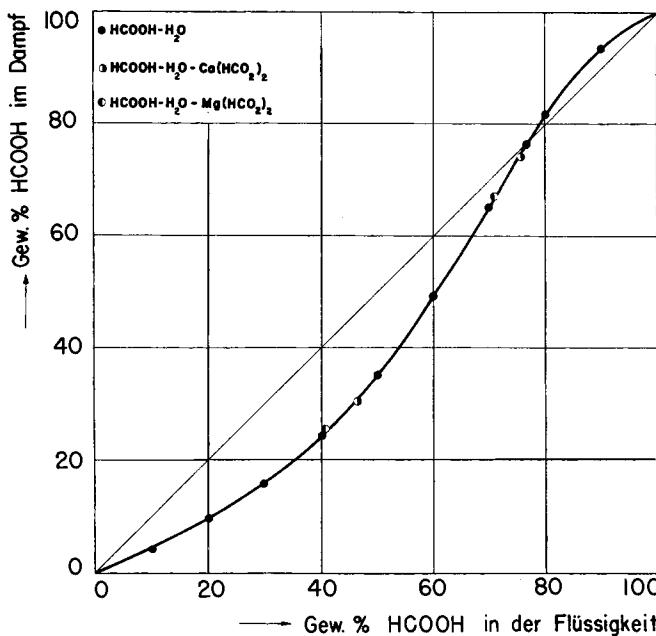


Fig. 4a.  
Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit des Systems Ameisensäure-Wasser mit Zusatz von Calciumformiat und Magnesiumformiat.

*Natriumformiat* als Zusatz hat demgegenüber besonders bei hohen Säurekonzentrationen eine relativ grosse Wirksamkeit, die jedoch mit steigendem Wassergehalt absinkt. Die Affinität zwischen Salz und Säure ist grösser als zwischen Salz und Wasser, d. h. mit steigendem Salzgehalt erhöht sich die Säurekonzentration der azeotropen Mischung. Mit 36,5 Gew.-% Salz ist die relative Flüchtigkeit der Säure über den ganzen Konzentrationsbereich kleiner als 1, d. h. das System weist kein azeotropes Gemisch mehr auf. Diese Versuche mit

Natriumformiat wurden mit konstanter Salzkonzentration, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeitsphase, durchgeführt und eine mittlere Salzkonzentration von 11,0 Gew.% zeigte, dass diesem Zusatz eine ähnliche Wirkung wie die des Natriumformiates zugeschrieben werden kann.

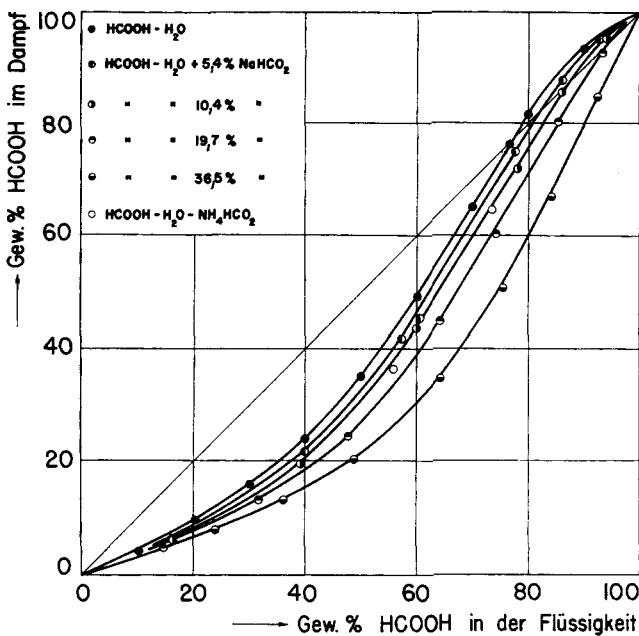


Fig. 4b.

Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit des Systems Ameisensäure-Wasser mit Zusatz von Natriumformiat und Ammoniumformiat.

**Vergleich der verschiedenen Salzzusätze.** Aus den experimentellen Daten geht hervor, dass die Formate und zum kleinen Teil auch die Sulfate die relative Flüchtigkeit der Ameisensäure erniedrigen, während die Chloride die relative Flüchtigkeit der Säure erhöhen. Natriumchlorid bildet insofern eine Ausnahme, als die relative Flüchtigkeit der Säure bei niedriger Säurekonzentration durch Salzzusatz erhöht, bei höherer Säurekonzentration dagegen erniedrigt wird. In Fig. 5 ist die relative Flüchtigkeit  $\alpha$  des Systems Ameisensäure-Wasser mit Zusatz von Calciumchlorid und Natriumformiat dargestellt.

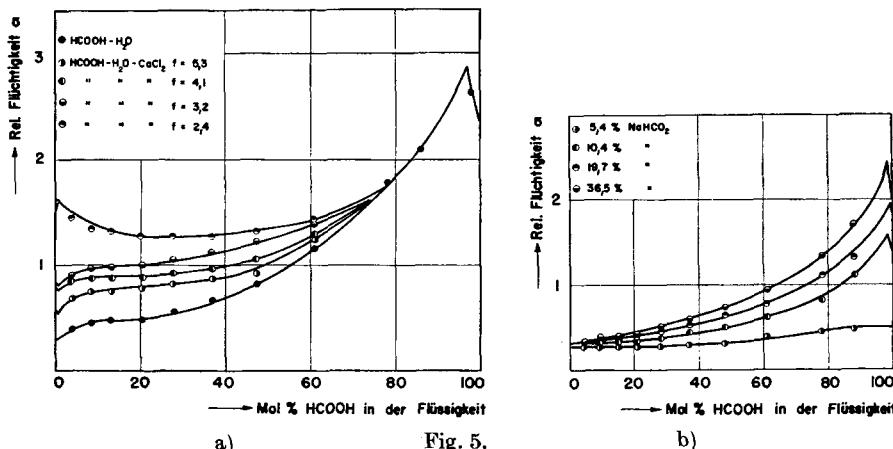
Erwartungsgemäss erhöht der Zusatz von Calciumchlorid die relative Flüchtigkeit der Säure. Für  $f = \text{Gew. \% Wasser}/\text{Gew. \% Salz} = 2,4$  ist  $\alpha > 1$  und zwar über den ganzen Konzentrationsbereich. Umgekehrt erniedrigt Natriumformiat die Flüchtigkeit der Säure. Für 36,5 Gew.% Salz wird  $\alpha < 1$ .

Der Einfluss eines Zusatzes kommt in einer Änderung des Aktivitätskoeffizienten zum Ausdruck. Dieser berechnet sich aus dem Ausdruck

$$\gamma_A = P \cdot y_A / P_A \cdot x_A$$

$P$  = Siededruck des Systems.

$P_A$  = Sättigungsdruck der Komponente A bei der Siedetemperatur, und  
 $x$  und  $y$  = Molfraktionen der Komponente A in der Flüssigkeit und im Dampf.



Relative Flüchtigkeit der Ameisensäure als Funktion von  
a) Calciumchloridkonzentration und b) Natriumformiatkonzentration.

Für die Berechnung des Sättigungsdruckes  $P_A$  der Ameisensäure wurden die Siedetemperaturen von wässriger Ameisensäure mit Zusatz von Calciumchlorid ( $f = 2,4$ ) und Natriumformiat (36,5 %) (Gew. %) ermittelt (Fig. 6).

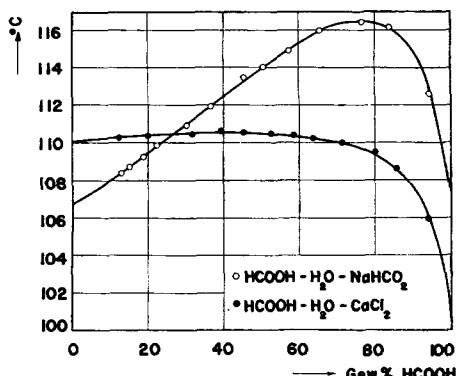
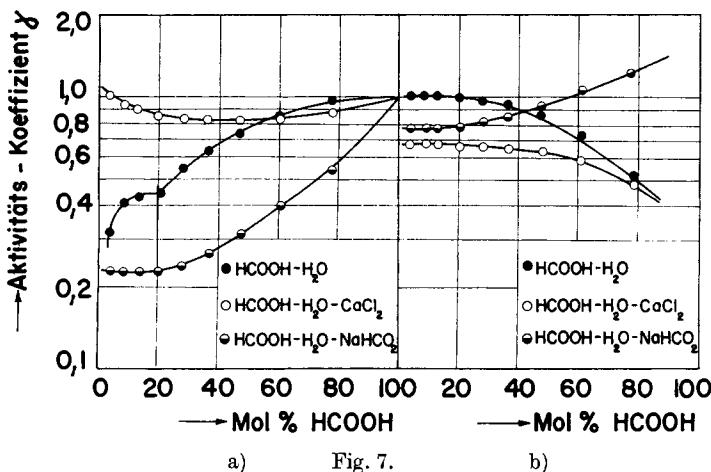


Fig. 6.  
Siedekurven der Systeme Ameisensäure-Wasser-Calciumchlorid  
und Ameisensäure-Wasser-Natriumformiat.

In Fig. 7 sind die Aktivitätskoeffizienten der Säure bzw. des Wassers als Funktion der Säurekonzentration und des Salzzusatzes der Flüssigkeitsphase (salzfreie Basis) eingetragen.



- a) Aktivitätskoeffizient der Ameisensäure als Funktion des Zusatzes.  
 b) Aktivitätskoeffizient des Wassers als Funktion des Zusatzes.

Nach dem Kurvenverlauf erniedrigt der Zusatz von Calciumchlorid den Aktivitätskoeffizienten des Wassers, während sich derjenige der Säure erhöht.

Beim Zusatz von Natriumformiat kommt die Affinität zwischen Säure und Salz in der Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten der Säure zum Ausdruck, während diejenigen des Wassers sich erhöhen. Die Affinität zwischen Salz und Säure ist so gross, dass eine positive Abweichung vom *Raoult'schen* Gesetz ( $\gamma_{H_2O} > 1$ ) für mehr als ca. 50 Mol% Ameisensäure in der Flüssigkeit auftritt.

#### Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluss verschiedener Salzzusätze auf das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht wässriger Ameisensäure untersucht.

Es konnte dabei festgestellt werden, dass vor allem die Formiate die relative Flüchtigkeit der Ameisensäure erniedrigen, während die Chloride dieselbe steigern. Sulfate bewirken nur eine sehr geringe Erniedrigung der Ameisensäureflüchtigkeit. Es war möglich, durch geeignete Versuchsbedingungen die Lage der Gleichgewichtskurve so zu verschieben, dass im System Ameisensäure-Wasser kein azeotroper Punkt mehr auftritt, so dass eine Aufkonzentrierung wässriger Ameisensäure durch Rektifikation bis auf hohe Konzentrationen möglich wird.

Technisch-chemisches Laboratorium  
 der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.