

war und 3,65 g wog, wurde chromatographisch über Aluminiumoxyd (Akt. II—III) gereinigt. Die kristallinen Petroläther- und Benzol-Eluate (2,4 g), welche bei 49 bis 53° schmolzen, gaben nach Umlösen aus Petroläther 1,84 g farblose fettige Schuppen vom konstanten Smp. 52—53°.

3,782 mg Subst. gaben 9,068 mg CO₂ und 3,532 mg H₂O

C ₁₈ H ₃₄ O ₃ S	Ber. C 65,41	H 10,37%
	Gef. „ 65,43	„ 10,45%

16-Oxy-hexadecansäure-methylester (IXc). 800 mg Methylester-thiolsäure-methylester wurden in ätherischer Lösung mit *Raney*-Nickel behandelt. Nach dem Eindampfen der vom Katalysator abfiltrierten ätherischen Lösung blieben 650 mg eines schwefelfreien kristallinen Rückstandes zurück, aus welchem durch Umlösen aus Petroläther 450 mg des in farblosen Nadeln kristallisierenden Oxysäure-esters erhalten wurden. Zur Analyse wurde die Verbindung noch zweimal aus Petroläther umkristallisiert und im Hochvakuum geschmolzen; Smp. 54—55°¹⁾.

3,762 mg Subst. gaben 9,823 mg CO₂ und 4,011 mg H₂O

C ₁₇ H ₃₄ O ₃	Ber. C 71,28	H 11,97%
	Gef. „ 71,26	„ 11,93%

Bei der experimentellen Durchführung der Arbeit hat Hr. *G. Cornali* mitgeholfen.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

88. Zeitlicher Verlauf der Zusammensetzung von Destillat und Rückstand bei der Destillation eines Gemisches mit beliebig vielen Komponenten

von *Werner Kuhn* und *P. Baertschi*.

(29. III. 46.)

1. Problemstellung und Voraussetzungen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde von *W. Kuhn* für die Destillation eines aus 2 Komponenten bestehenden Gemisches die Frage behandelt, wie sich die Zusammensetzung von Destillat und Rückstand im Verlaufe der Destillation verschiebt²⁾. Für den „normalen“ Fall eines Gemisches, dessen Komponenten sich nicht spezifisch beeinflussen (welche z. B. keine azeotropen Gemische geben), konnte für eine beliebige Zusammensetzung des Ausgangsgemisches und für eine beliebige Zwischenphase des Destillationsvorganges die Zusammensetzung des verbliebenen Blaseninhaltes und die des gerade übergehenden Destillates angegeben werden. Am Schlusse jener Arbeit wurde darauf hingewiesen, dass sich die Überlegungen auf Gemische mit belie-

¹⁾ *P. Chuit* und *J. Hausser*, *Helv.* **12**, 486 (1929) geben den Smp. 55—55,5° an.

²⁾ *W. Kuhn*, *Helv.* **29**, 26 (1946), im folgenden als l. c. I bezeichnet.

big vielen Komponenten übertragen lassen. Diese Verallgemeinerung ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Zum Teil wegen des grundsätzlichen Interesses und zum Teil als Vorbereitung zur Lösung der eben gestellten Aufgabe wurde in einer zweiten, ebenfalls kürzlich erschienenen Arbeit von *W. Kuhn*¹⁾ für ein aus beliebig vielen (etwa aus j) Komponenten bestehendes Gemisch die Frage behandelt, wie bei fehlender oder vernachlässigbar kleiner Entnahme die Konzentration der sämtlichen Bestandteile im Destillat aus den in der Blase vorhandenen Konzentrationen berechnet werden kann, falls die Siedepunkte der Komponenten sowie die Anzahl n der von der Fraktionierkolonne gelieferten Trennstufen gegeben sind. Für den „normalen“ Fall eines Gemisches, dessen Komponenten sich nicht spezifisch beeinflussen, lautet diese Beziehung:

$$\gamma_{kD} = \frac{\gamma_{kB} P_{k0}^n}{\sum_{i=1}^j \gamma_{iB} P_{i0}^n} = \frac{\gamma_{kB}}{\sum_{i=1}^j \gamma_{iB} e^{n\delta_{ik}}} \quad (1)$$

Dabei bedeutet γ_{kD} die relative Konzentration der k -ten Komponenten im Destillat (am oberen Ende der Fraktioniersäule), γ_{kB} die in der Blase, p_{i0} den Dampfdruck der reinen i -ten Komponente bei der Versuchstemperatur. Es gilt weiter definitionsgemäss:

$$e^{\delta_{ik}} = \frac{P_{i0}}{P_{k0}} \quad (2)$$

Es ist δ_{ik} der Trennfaktor, welcher für ein binäres, aus der i -ten und der k -ten Komponenten gebildetes Gemisch auftreten würde. Er ist mit der Differenz der Siedepunkte T_i und T_k der reinen i -ten und k -ten Komponente näherungsweise verknüpft durch

$$\delta_{ik} = 10,7 \frac{T_k - T_i}{T} \quad (3)$$

Offenbar gestattet uns die Beziehung (1), die Zusammensetzung des in einer bestimmten Phase der Destillation am oberen Ende der Säule zu entnehmenden Destillates anzugeben, wenn in dem betreffenden Zeitpunkt die relativen Konzentrationen γ_{iB} der sämtlichen Bestandteile in der Blase bekannt sind. Damit sind wir aber, ähnlich wie l. c. I, in der Lage, die bei einer kleinen Entnahme bewirkte Verschiebung der Konzentrationen des in der Blase verbleibenden Gemisches als Funktion der in der Blase vorhandenen Konzentrationen anzugeben. Die restliche Aufgabe besteht in der Integration der so erhaltenen Differentialgleichungen.

Wie l. c. I, l. c. II und im Vorstehenden bemerkt wurde, machen wir, um die Situation sachlich und rechnerisch so einfach als möglich

¹⁾ *W. Kuhn*, Helv. **29**, 329 (1946), im folgenden als l. c. II bezeichnet.

zu halten, eine Reihe von Annahmen, welche in „normalen“ Fällen erfüllt sind, welche man aber bei einer Prüfung unserer Beziehungen an der Erfahrung im Auge behalten muss. Wir stellen diese Voraussetzungen im folgenden zusammen:

1. Die Trennfaktoren δ_{ik} seien von der Zusammensetzung des Gemisches unabhängig; d. h. es bestehen keine spezifischen Beeinflussungen zwischen den einzelnen Komponenten; es entstehen insbesondere keine azeotropen Gemische. Diese Bedingung ist identisch damit, dass der Partialdruck p_i der i -ten Komponente über einem Gemische, in welchem die i -te Komponente mit der relativen Konzentration γ_i vertreten ist, gleich ist

$$p_i = p_{i_0} \cdot \gamma_i, \quad (4)$$

also proportional γ_i mit einem Proportionalitätsfaktor p_{i_0} , welcher von der restlichen Zusammensetzung des Gemisches nicht abhängt. Diese Bedingung ist beispielsweise für Isotopengemische, aber auch für Gemische aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff oder für Gemische aus verschiedenen Paraffinkohlenwasserstoffen gut erfüllt.

2. Die Destillation erfolgt bei sehr kleiner Entnahmegeschwindigkeit, d. h. mit grossem Rücklaufverhältnis R . Nur unter dieser Bedingung ist, wie l. c. I S. 27 für das binäre Gemisch genauer ausgeführt wurde, die Trennstufenzahl n im Verlauf der Destillation praktisch konstant und unabhängig von R , den δ_{ik} und den γ_{iB} .

3. Die Diffusionskonstanten der einzelnen Komponenten in der Dampfphase des Gemisches unterscheiden sich so wenig voneinander, dass wir, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, mit einem mittleren Wert der Diffusionskonstante D und demzufolge mit einer für alle Bestandteile gleich grossen Trennstufenzahl n rechnen können.

4. Die an der Wand oder in Dampfform in der Säule befindliche Menge irgendeines Bestandteiles sei vernachlässigbar klein gegenüber der in der Blase befindlichen Menge desselben Bestandteils. Es ist dies eine Voraussetzung, welche wir, wie l. c. I S. 28 gezeigt wurde, immer dadurch erfüllen können, dass wir die Grösse der Blase und die Menge des darin befindlichen Destillationsgutes hinreichend gross machen.

2. Differentialgleichung für die bei Entnahme von Destillat erfolgende Änderung des Blasenrückstandes.

Unter diesen Voraussetzungen untersuchen wir die Änderung, welche die Zusammensetzung von Destillat und Rückstand im Laufe der Destillation erfährt.

Zu Beginn des Versuchs enthalte die Destillierblase insgesamt m_{B_0} Mole Substanz; die relativen Konzentrationen der einzelnen Komponenten seien dabei (ebenfalls zu Beginn des Versuchs) gleich $\gamma_{1B_0}, \gamma_{2B_0}, \dots, \gamma_{jB_0}$. In einer bestimmten späteren Phase der Destillation sei m_B die Anzahl Mole an Substanz, welche in der Blase verbleiben, während die relativen Konzentrationen in diesem Zeitpunkt gleich $\gamma_{1B}, \gamma_{2B}, \dots, \gamma_{jB}$ seien.

Wir nehmen jetzt an, dass in dieser Phase des Destillationsvorgangs dm Mole Substanz als Destillat am oberen Ende der Fraktioniersäule entnommen werden. Fassen wir dabei eine bestimmte, etwa die k -te Komponente des Gemisches ins Auge, so stellen wir fest, dass mit den dm Molen an Destillat genau $\gamma_{kD} \cdot dm$ Mole der k -ten Komponente aus der Säule entfernt werden. γ_{kD} hängt dabei mit den in jenem Zeitpunkt in der Blase vorhandenen Konzentrationen $\gamma_{1B} \dots, \gamma_{jB}$ gemäss Gleichung (1) zusammen. Enthielt die Blase vor der betrachteten kleinen Entnahme $\gamma_{kB} \cdot m_B$ Mol der k -ten Komponente, so wird diese Menge durch die Entnahme herabgesetzt auf $\gamma_{kB} \cdot m_B - \gamma_{kD} \cdot dm$, während die Gesamtmenge des Blaseninhaltes von m_B auf $m_B - dm$ sinkt. Die relative Konzentration der k -ten Komponente in der Blase ändert sich also zufolge der betrachteten Entnahme von γ_{kB} auf

$$\frac{\gamma_{kB} \cdot m_B - \gamma_{kD} \cdot dm}{m_B - dm} = \gamma_{kB} + \gamma_{kB} \frac{dm}{m_B} - \gamma_{kD} \cdot \frac{dm}{m_B}$$

Wir entnehmen hieraus:

$$\frac{d\gamma_{kB}}{dm} = \frac{1}{m_B} (\gamma_{kB} - \gamma_{kD}) \tag{5}$$

Berücksichtigen wir noch, dass

$$dm_B = -dm \tag{6}$$

ist, indem ja durch die Entnahme von Destillat die Menge des Blaseninhaltes um dm Mole vermindert wurde, so erhalten wir offenbar aus (5)

$$\frac{d\gamma_{kB}}{\gamma_{kB}} = \frac{dm_B}{m_B} \left(\frac{\gamma_{kD}}{\gamma_{kB}} - 1 \right) \tag{7}$$

Der in (7) vorkommende Wert von γ_{kD}/γ_{kB} kann dabei aus Gleichung (1) eingesetzt werden. Wir erhalten daher:

$$\frac{d\gamma_{kB}}{\gamma_{kB}} = \frac{dm_B}{m_B} \left(\frac{P_{k0}^n}{\sum_{i=1}^j \gamma_{iB} P_{i0}^n} - 1 \right) \tag{8,k}$$

Hierzu analoge Beziehungen gelten offenbar für jede der j im Gemisch vorhandenen Komponenten. Diese Beziehungen stellen ein System von j simultanen partiellen Differential-

gleichungen dar. Wegen der aus Definitionsgründen gültigen Beziehung:

$$\sum_{k=1}^j \gamma_{kB} = 1 \quad (9)$$

kann ihre Anzahl auf $j - 1$ herabgesetzt werden. Die Beziehungen gestatten uns, die bei einer Veränderung von m_B um den Betrag dm_B eintretende Verschiebung der sämtlichen j relativen Konzentrationen $\gamma_{1B}, \dots, \gamma_{jB}$ anzugeben.

3. Integration des Systems simultaner Differentialgleichungen.

Die Lösung des Systems (8) von simultanen partiellen Differentialgleichungen lässt sich dadurch vereinfachen, dass wir je zwei derartige Gleichungen, etwa die für die k -te und l -te Substanz gültigen Gleichungen, miteinander kombinieren. Wir haben zunächst für die l -te Komponente nach Gleichung (8):

$$\frac{d\gamma_{lB}}{\gamma_{lB}} = \frac{dm_B}{m_B} \left(\frac{P_{l0}^n}{\sum_{i=1}^j \gamma_{iB} P_{i0}^n} - 1 \right) \quad (8,l)$$

Dividieren wir nun (8,k) durch p_{k0}^n , (8,l) durch p_{l0}^n und bilden die Differenz der so aus (8,l) und (8,k) entstehenden Beziehungen, so ergibt sich:

$$\frac{1}{P_{k0}^n} \frac{d\gamma_{kB}}{\gamma_{kB}} - \frac{1}{P_{l0}^n} \frac{d\gamma_{lB}}{\gamma_{lB}} = \frac{dm_B}{m_B} \left[\frac{1}{P_{l0}^n} - \frac{1}{P_{k0}^n} \right] \quad (10)$$

Die Integration von (10) gibt sofort:

$$\ln m_B = \frac{P_{l0}^n}{P_{k0}^n - P_{l0}^n} \ln \gamma_{kB} - \frac{P_{k0}^n}{P_{k0}^n - P_{l0}^n} \ln \gamma_{lB} + C$$

Die Konstante C erhalten wir daraus, dass zu Beginn der Destillation $m_B = m_{B0}$ und gleichzeitig $\gamma_{kB} = \gamma_{kB0}$ sein muss usw. Es wird also:

$$\ln m_{B0} = \frac{P_{l0}^n}{P_{k0}^n - P_{l0}^n} \ln \gamma_{kB0} - \frac{P_{k0}^n}{P_{k0}^n - P_{l0}^n} \ln \gamma_{lB0} + C$$

und

$$\ln \frac{m_B}{m_{B0}} = \frac{1}{P_{k0}^n - P_{l0}^n} \left[P_{l0}^n \ln \frac{\gamma_{kB}}{\gamma_{kB0}} - P_{k0}^n \ln \frac{\gamma_{lB}}{\gamma_{lB0}} \right] \quad (11)$$

oder nach einfacher Umformung:

$$\frac{\gamma_{kB}}{\gamma_{kB0}} = \left(\frac{\gamma_{lB}}{\gamma_{lB0}} \right)^{\left(\frac{P_{k0}^n}{P_{l0}^n} \right)^n} \cdot \left(\frac{m_{B0}}{m_B} \right)^{\left[1 - \left(\frac{P_{k0}^n}{P_{l0}^n} \right)^n \right]} \quad (11a)$$

Führen wir noch die Abkürzung

$$\left(\frac{P_{k0}}{P_{l0}}\right)^n = e^{n \delta_{kl}} = q_{kl} \quad (11b)$$

ein, so wird aus (11a):

$$\frac{\gamma_{kB}}{\gamma_{kB0}} = \left(\frac{\gamma_{lB}}{\gamma_{lB0}}\right)^{q_{kl}} \left(\frac{m_B}{m_{B0}}\right)^{[q_{kl}-1]} \quad (11c)$$

oder auch:

$$\frac{m_B \cdot \gamma_{kB}}{m_{B0} \cdot \gamma_{kB0}} = \left(\frac{m_B \gamma_{lB}}{m_{B0} \gamma_{lB0}}\right)^{q_{kl}} \quad (11d)$$

Hierin bedeutet $m_B \cdot \gamma_{kB}$ die Anzahl von Molen der k -ten Komponente, welche sich in dem betrachteten Zeitpunkte noch in der Blase befinden, $m_{B0} \gamma_{kB0}$ die Anzahl von Molen der k -ten Komponente, welche ursprünglich dort vorhanden waren. Den Quotienten der beiden Grössen wollen wir mit s_k bezeichnen, in Formeln:

$$s_k = \frac{m_B \gamma_{kB}}{m_{B0} \gamma_{kB0}} \quad (12)$$

s_k ist also nichts anderes als der Bruchteil der Menge an k -ter Substanz, gemessen an der ursprünglich eingesetzten Menge an k -ter Substanz, welche sich im betrachteten Zeitpunkt noch in der Blase befindet. Es ist klar, dass alle s_k zu Beginn der Destillation gleich 1 sind und bis zum Ende der Destillation auf 0 absinken.

Die Beziehung (11d), welche sich durch besondere Einfachheit auszeichnet, lautet, mit Hilfe der Grössen s_k und s_l ausgedrückt:

$$s_k = s_l^{q_{kl}} \quad (13)$$

In Worten: es ist der Bruchteil der in einem gegebenen Augenblick noch vorhandenen Menge an k -ter Substanz (bezogen auf die ursprünglich vorhandene Menge an k -ter Substanz) gleich dem Bruchteil der im selben Augenblick noch vorhandenen Menge an l -ter Substanz hoch q_{kl} , wobei nach (3) und (11b)

$$q_{kl} = e^{10,7 \frac{T_l - T_k}{T} \cdot n} \quad (14)$$

gesetzt werden kann.

q_{kl} ist also um so grösser, je höher die Siedetemperatur T_l der l -ten Substanz über der Siedetemperatur T_k der k -ten Substanz liegt und um so grösser, je grösser die von der Säule bewirkte Trennstufenzahl n ist. Da nach dem Gesagten $s_l \leq 1$ ist, wird hiernach auch s_k kleiner als 1, und zwar, sobald q_{kl} gross wird, ausserordentlich viel kleiner als s_l . Es kommt damit zum Ausdruck, dass die Konzentration der leichter flüchtigen (k -ten) Komponente in der Blase rascher als

die der schwerer flüchtigen l-ten Komponente abnimmt. Die Art und Weise, wie sich dieses raschere Verschwinden der leichter flüchtigen Komponente aus dem Blaseninhalt vollzieht, ist für das aus beliebig vielen Komponenten bestehende Gemisch hinsichtlich jedes durch Wahl von k und l festzulegenden Substanzpaares durch die Gleichungen (13) und (14) gegeben, und diese Gleichungen sind in einem etwa durch den Wert von m_B/m_{B_0} gekennzeichneten Zeitpunkt für alle durch Wahl von k und l zu bildenden Substanzpaare gleichzeitig erfüllt.

Es folgt daraus sofort: Ist uns in einem, etwa durch den Wert von m_B/m_{B_0} gekennzeichneten Zeitpunkt der tatsächliche Wert γ_{kB} auch nur einer einzigen (etwa der ersten) Komponente des Gemisches gegeben, so ist dadurch (und durch die Ausgangsbedingungen, d. h. die Werte der γ_{iB_0}) auch s_k und gemäss (13) der Wert von s_l oder von γ_{lB} , d. h. die relative Konzentration jeder andern Komponente des Gemisches in der Blase bestimmt. Nach (1) ist dann auch die relative Konzentration jeder einzelnen Komponente im Destillat, welches in jenem Zeitpunkte am obern Ende der Kolonne zu entnehmen ist, gegeben.

Die hiernach zur vollständigen Lösung der gestellten Aufgabe erforderliche Bestimmung eines zu einem vorgegebenen Werte von m_B/m_{B_0} gehörigen Wertes γ_{lB} , beispielsweise die Bestimmung von γ_{lB} (relative Konzentration der ersten Komponente in der Blase), können wir am einfachsten dadurch durchführen, dass wir auf die Beziehung (11d) zurückgreifen. Indem wir jene Beziehung nach γ_{kB} auflösen, erhalten wir

$$\gamma_{kB} = \frac{m_{B_0}}{m_B} \gamma_{kB_0} \left(\frac{m_B \gamma_{lB}}{m_{B_0} \gamma_{lB_0}} \right)^{q_{kl}} \quad (k = 1, 2, \dots, j) \quad (15)$$

Durch die (j) Beziehungen (15) ist jede der in der Blase vorkommenden relativen Konzentrationen γ_{kB} auf den Parameter, m_B/m_{B_0} , die Anfangsbedingungen (γ_{iB_0}) sowie auf die Konzentration γ_{lB} einer einzigen, beliebig wählbaren, beispielsweise der ersten Komponente zurückgeführt. Indem wir in (15) der Reihe nach $k = 1, 2, \dots, j$ setzen und diese γ_{iB} -Werte addieren, erhalten wir, da die Summe gemäss (9) gleich 1 sein muss:

$$\sum_{k=1}^j \gamma_{kB_0} \frac{m_{B_0}}{m_B} \left(\frac{m_B \gamma_{lB}}{m_{B_0} \gamma_{lB_0}} \right)^{q_{kl}} = 1$$

oder auch:

$$\sum_{k=1}^j \gamma_{kB_0} \left(\frac{m_B \gamma_{lB}}{m_{B_0} \gamma_{lB_0}} \right)^{q_{kl}} = \frac{m_B}{m_{B_0}} \quad (16)$$

Da die q_{kl} durch die Siedepunktdifferenzen bestimmt sind (Gleichung (14)), ist offenbar Gleichung (16) eine Beziehung, welche einem gegebenen Wert von m_B/m_{B_0} in eindeutiger Weise einen bestimmten Wert der relativen Konzentration γ_{lB} der l -ten Komponenten in der betreffenden Phase des Destillationsvorganges zuordnet. Nach dem vorhin Gesagten sind damit auch alle übrigen Konzentrationen in der Blase und im abgehenden Destillat sofort bestimmbar (Gleichungen (15) und (1)).

Um den quantitativen Zusammenhang zwischen γ_{lB} und m_B/m_{B_0} praktisch zu bestimmen, schreiben wir anstatt (16) unter Benützung der Definition (12):

$$\sum_{k=1}^j \gamma_{kB_0} s_1^{q_{kl}} = \frac{m_B}{m_{B_0}} \quad (17)$$

Das ist eine Funktion, welche

$$s_1 = \frac{m_B \gamma_{lB}}{m_{B_0} \gamma_{lB_0}}$$

als Funktion von m_B/m_{B_0} berechnen lässt, wenn die γ_{kB_0} (Anfangsbedingungen) und die q_{kl} (aus den Siedepunktdifferenzen; Gleichung (14)) gegeben sind. Man erteilt also der Grösse s_1 in (17) nacheinander verschiedene Werte zwischen 0 und 1, berechnet nach (17) das zugehörige m_B/m_{B_0} und stellt diesen Zusammenhang durch eine Kurve dar. Von dem so gefundenen Zusammenhang zwischen s_1 und m_B/m_{B_0} gehen wir zum Zusammenhang zwischen γ_{lB} und m_B/m_{B_0} über, indem ja

$$\gamma_{lB} = s_1 \cdot \gamma_{lB_0} \cdot \frac{m_{B_0}}{m_B} \quad (18)$$

ist. Die bei der Auswertung von (17) berechneten Werte $s_1^{q_{kl}}$ geben uns wegen (13) sofort auch die zu den betreffenden Werten von m_B/m_{B_0} gehörigen Werte von s_1, s_2, \dots, s_k . Anstatt (17) könnten wir tatsächlich wegen (13) auch schreiben

$$\frac{m_B}{m_{B_0}} = \gamma_{1B_0} \cdot s_1 + \gamma_{2B_0} \cdot s_2 + \dots + \gamma_{jB_0} \cdot s_j \quad (19)$$

Von den zu m_B/m_{B_0} gehörigen Werten von s_1, s_2, \dots, s_k aber gehen wir analog zu (18) zu den γ_{kB} -Werten über, indem ja allgemein gilt:

$$\gamma_{kB} = s_k \gamma_{kB_0} \frac{m_{B_0}}{m_B} \quad (18a)$$

Wie gesagt, können hierauf für den durch m_B/m_{B_0} gekennzeichneten Zeitpunkt der Destillation mit Hilfe von Gleichung (1) auch die Konzentrationen in dem am oberen Ende der Kolonne zu entnehmenden Destillate gefunden werden.

4. Zahlenbeispiel.

Im nachfolgenden wollen wir diese Verhältnisse durch Besprechung eines Zahlenbeispiels deutlich machen:

Es handle sich um die Trennung eines 3-Stoff-Gemisches, in dem die Komponente 1 die leichtest flüchtige, 3 die schwerstflüchtige sei. Gleichung (17) lautet für diesen Fall (wenn wir als Komponente 1 von Gleichung (17) die mittlere wählen):

$$\frac{m_B}{m_{B_0}} = \gamma_{1B_0} s_2^{q_{12}} + \gamma_{2B_0} s_2^{q_{22}} + \gamma_{3B_0} s_3^{q_{32}} \quad (17a)$$

hierbei ist

$$\begin{aligned} q_{12} &> 1 \\ q_{22} &= 1 \\ q_{32} &< 1 \end{aligned}$$

Zur Vereinfachung wollen wir annehmen, dass die drei Bestandteile in der Ausgangsmischung mit gleichen Relativkonzentrationen vertreten seien, also

$$\gamma_{1B_0} = \gamma_{2B_0} = \gamma_{3B_0} = \frac{1}{3}$$

und dass die Siedepunktdifferenz zwischen Komponente 1 und 2 gleich derjenigen zwischen 2 und 3 sei. Wegen Gleichung (3) gilt dann

$$n\delta_{12} = n\delta_{23} = \frac{1}{2} n\delta_{13} \text{ und (wegen (14)): } q_{12} = q_{23} = \sqrt{q_{13}}$$

Gleichung (17a) vereinfacht sich damit zu

$$\frac{m_B}{m_{B_0}} = \frac{1}{3} s_2^{q_{12}} + \frac{1}{3} s_2 + \frac{1}{3} s_2^{\frac{1}{q_{12}}} \quad (20)$$

Für eine vorgegebene Trenngüte $n\delta_{12}$ bzw. $q_{12} = e^{n\delta_{12}}$ lassen sich nun für alle Werte von s_2 (zwischen 0 und 1) sowohl die einzelnen Summanden von Gleichung (20) als auch der zugehörige Parameter m_B/m_{B_0} angeben. Multiplizieren wir die Summanden von (20) noch mit dem zum betreffenden Zeitpunkt gehörigen Werte von m_{B_0}/m_B , so erhalten wir zufolge (18a) direkt die gesuchten Relativkonzentrationen. In Fig. 1 bis 4 sind diese für 4 verschiedene Trenngüten $n\delta_{12}$ graphisch dargestellt (gebrochene Linien).

Als Abszisse ist dabei die Grösse

$$\frac{m_{B_0} - m_B}{m_{B_0}} = \frac{m_D}{m_{B_0}} \quad (21)$$

aufgetragen, wobei m_D die bis zum betreffenden Zeitpunkt insgesamt abdestillierte Substanzmenge darstellt. Die aus den γ_{iB} nach Gleichung (1) berechneten Relativkonzentrationen im Destillat γ_{1D} , γ_{2D} , γ_{3D} werden durch die ausgezogenen Kurven wiedergegeben.

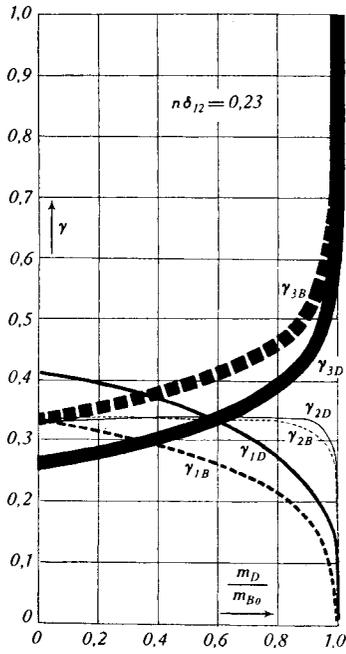


Fig. 1.

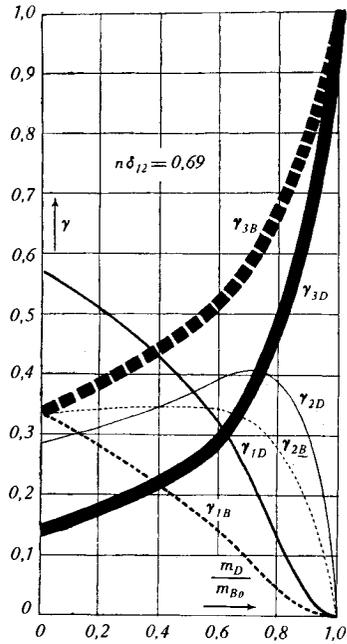


Fig. 2.

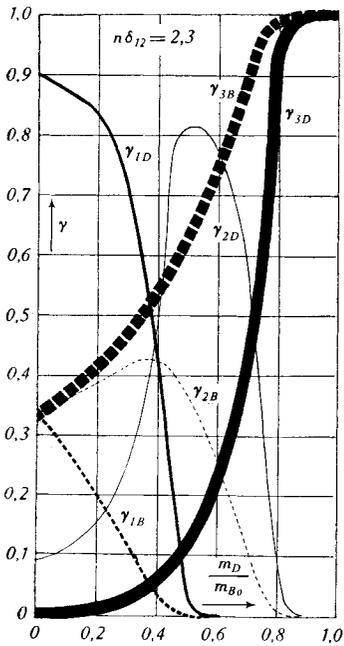


Fig. 3.

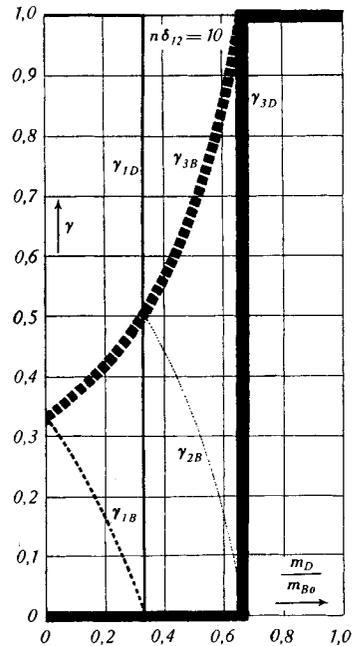


Fig. 4.

Fig. 1 bis 4 zeigen die zeitliche Änderung der Zusammensetzung von Blaseninhalt und Destillat im Verlaufe der Destillation eines 3-Stoff-Systems, bei welchem die Siedepunktsdifferenz zwischen Stoff 1 und 2 gleich gross ist wie die zwischen Stoff 2 und 3. Als Abszisse ist die Grösse m_D/m_{B_0} aufgetragen, wobei m_{B_0} die ursprüngliche, in die Blase eingeführte, m_D die bis zum betrachteten Augenblick abdestillierte Molzahl bedeutet. Als Ordinaten sind die Relativkonzentrationen $\gamma_{1B}, \gamma_{2B}, \gamma_{3B}$ in der Blase (gestrichelt) und $\gamma_{1D}, \gamma_{2D}, \gamma_{3D}$ im Destillat (ausgezogen) aufgetragen. Die Konzentrationen des leichtestflüchtigen Anteils (Stoff 1) sind durch mittelstarke, die des mittleren (Stoff 2) durch sehr dünne, die des schwerstflüchtigen Anteils (Stoff 3) durch sehr starke (gestrichelte bzw. ausgezogene) Kurven wiedergegeben. Den Figuren liegen der Reihe nach folgende Werte des Produktes $n\delta_{12}$ zugrunde: 0,23; 0,69; 2,3; 10.

Es ergibt sich für $n\delta_{12} = 0,23$ (Fig. 1) eine schlechte Trennung: Wenn z. B. 80% des Blaseninhalts abdestilliert sind ($m_D/m_{B_0} = 0,8$), enthält das Destillat immer noch 27% des leichtest flüchtigen, 34% des mittleren und erst 39% des am schwersten flüchtigen Bestandteils.

Für $n\delta_{12} = 0,69$ (Fig. 2) sind die entsprechenden Zahlen (relative Konzentration im abgehenden Destillat in dem Zeitpunkt, in welchem $m_D/m_{B_0} = 0,8$ geworden ist): 13%, 39%, 48%.

Ist das Produkt aus Trennstufenzahl n mal Trennfaktor δ_{12} zweier im Gemisch benachbart siedender Substanzen, also $n \cdot \delta_{12}$, gleich 2,3, so entnehmen wir als relative Konzentrationen aus Fig. 3 (wiederum für den Zeitpunkt, in welchem $m_D/m_{B_0} = 0,80$ ist): 0%, 8%, 92%. Dies ist eine Trennung, die dem in Fig. 4 dargestellten Fall ($n\delta_{12} = 10$; praktisch ideale Trennung) schon einigermassen nahe kommt.

Der soeben als Beispiel behandelte Fall würde etwa bei der Trennung von 3 Stoffen vorliegen, deren Siedepunkte bei 51,3, 52,0 und 52,7° C liegen. Hier wäre $\Delta T_{S_{12}} = 0,7^\circ$; $\delta_{12} = 0,023$. Die Trennstufenzahlen, welche benötigt würden, um die in Fig. 1 bis 4 zugrunde gelegten Werte des Produktes $n\delta_{12}$ zu verwirklichen, wären dann für Fig. 1: $n = 10$, für Fig. 2: $n = 30$, für Fig. 3: $n = 100$ und für Fig. 4: $n = 500$.

Ohne die im Vorstehenden beschriebene genaue Auswertung der massgebenden Gleichungen für den ganzen Verlauf einer Destillation im einzelnen durchzuführen, können wir einen weitgehenden Einblick über die in einem gegebenen Fall notwendigen Anforderungen an die Apparatur hinsichtlich Trennstufenzahl n schon durch alleinige Betrachtung der Beziehung (13) erhalten. Durch Auflösen jener Beziehung nach q_{k1} erhalten wir nämlich:

$$q_{k1} = \frac{\log s_k}{\log s_1} \quad (22)$$

oder wegen (11b):

$$n\delta_{k1} = \ln \frac{\log s_k}{\log s_1} \quad (23)$$

Haben wir es beispielsweise mit einem Gemisch aus vielen Komponenten zu tun, bei welchen sich die Siedepunkte der meisten Komponenten stark voneinander unterscheiden, während 2 Siedepunkte, etwa die der Komponenten k und l , sehr eng beisammen liegen, und verlangen wir jetzt, dass es möglich sein soll, aus dem vorgelegten Gemisch die leichter flüchtige Komponente k so weit zu entfernen, dass nur noch 0,1% der ursprünglich in der Blase enthaltenen Menge dieser Komponente übrigbleibt ($s_k = 0,001$), während im selben Zeitpunkt noch 99,9% der in die Blase eingeführten Menge an schwerer flüchtiger Komponente l enthalten sind ($s_l = 0,999$) (praktisch völlige Trennung der Komponenten k und l in dem vorgelegten Gemisch), so muss nach (22) sein:

$$q_{kl} = \frac{-3}{\log 0,999} = \frac{-3}{0,4343 [\ln 1 - 0,001]} = \frac{3000}{0,4343} \approx 7000$$

oder gemäss (23):

$$n\delta_{kl} = \ln q_{kl} = \ln 7000 = 8,85$$

Als Regel kann also gelten, dass sich ein Gemisch mit j Komponenten in einer Fraktioniersäule dann praktisch vollkommen in seine reinen Komponenten zerlegen lässt, wenn das Produkt $n \cdot \delta_{kl}$ zwischen den zwei in bezug auf den Siedepunkt am nächsten benachbarten Komponenten etwa

$$n\delta_{kl} = 10$$

beträgt. Eine Trennung auf ca. 1% scharf erhält man schon mit einer Trenngüte von $n\delta_{kl} = 6$.

Zusammenfassung.

Es wird ein Gemisch betrachtet, welches aus einer beliebigen Zahl von Komponenten besteht, welche in beliebigem Mischungsverhältnis vorhanden sind und deren Siedepunkte beliebig verteilt sind, die sich aber nicht spezifisch beeinflussen (welche keine azeotropen Gemische liefern). Für den Fall, dass das Rücklaufverhältnis bei der Destillation eines solchen Gemisches genügend gross gewählt wird, wird die bei fortschreitender Destillation eintretende Änderung der Zusammensetzung des Blaseninhaltes sowie die sukzessive Zusammensetzung des abgehenden Destillats quantitativ angegeben.

An allgemeinen Gesetzmässigkeiten zeigt sich unter anderm folgendes: Fassen wir zwei beliebige Komponenten k und l ins Auge, so ist die in einem beliebigen Zeitpunkt der Destillation in der Blase verbliebene Menge der Komponente k (bezogen auf die ursprünglich in die Blase hineingegebene Menge an dieser Komponente) gleich der im selben Zeitpunkt vorhandenen Menge an Komponente l (diese

bezogen auf die ursprünglich in die Blase gebrachte Menge an Komponente 1) hoch q_{k1} . Dabei ist

$$q_{k1} = e^{n \cdot 10,7 \frac{T_1 - T_k}{T}}$$

wenn T_k und T_1 die Siedetemperaturen der 1-ten bzw. k-ten Komponente sind. Diese Beziehung zwischen den in der Blase verbliebenen Anteilen gilt für beliebige Komponentenpaare, unabhängig davon, ob sich im Gemisch weitere Substanzen mit Siedepunkten befinden, die innerhalb oder ausserhalb des Intervalls $T_1 - T_k$ liegen.

Die Formeln werden für den Fall eines Gemisches, welches aus 3 äquidistant siedenden Bestandteilen besteht, für verschiedene Werte von $n \cdot \delta_{12}$ ausgewertet und durch Kurven, aus denen die fortschreitende Änderung von Rückstand und übergehendem Destillat ersichtlich ist, anschaulich gemacht.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

89. Synthese der Vitamin-A-Säure und der entsprechenden, den α -Jononkohlenstoffring enthaltenden Verbindung (3,7-Dimethyl-9-[1',1',3'-trimethyl-c.-hexen-3'-yl-2']-nonatetraen-(2,4,6,8)-carbonsäure)

von P. Karrer, E. Jucker und E. Schick.

(29. III. 46.)

Im letzten hier eingetroffenen Heft der „Nature“¹⁾ veröffentlichten *D. A. Dorp* und *J. Brem* eine Synthese der dem Vitamin A entsprechenden Carbonsäure, die sie Vitamin-A-Säure nennen (Formel XV).

Wir haben dieselbe Verbindung auf analogem Wege hergestellt und ausserdem die entsprechende isomere Säure mit α -Jononkohlenstoffring. Darüber wird im folgenden ausführlich berichtet.

Aus α -Jonon, γ -Bromcrotonsäure-methylester und Zink entstand der 5-Methyl-5-oxy-7-[1',1',3'-trimethyl-c.-hexen-3'-yl-2']-heptadien-(2,6)-säure-methylester (I). Diesen haben wir durch Erhitzen mit Phenylisocyanat in den dreifach ungesättigten Carbonsäure-ester II übergeführt (5-Methyl-7-[1',1',3'-trimethyl-c.-hexen-3'-yl-2']-heptatrien-(2,4,6)-säure-methylester). Aus diesem wurde durch alkalische Verseifung die zugehörige Säure III dargestellt, letztere mittels Phosphortrichlorid in das Säurechlorid IV verwandelt und dieses durch Einwirkung von Methylzinkjodid in das [4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-c.-hexen-3'-yl-2')-hexatrien-(1,3,5)-yl]-methylketon V übergeführt. Durch Einwirkung von Bromessigester und Zink auf das Keton V gelangte man zum Oxyssäure-ester VI (3,7-Dimethyl-3-oxy-

¹⁾ Nature **157**, 190 (16. Febr. 1946).