

## 220. Gegenstromextraktion II

### Extraktionsversuche mit einem Vielstufen-Scheibenextraktor von 25 Kammern<sup>1)</sup>

von **W. J. Ritschard**<sup>2)</sup> und **H. Tompa**

(15. VI. 63)

In einer vorhergehenden Arbeit wurde über die Leistungsfähigkeit des Vielstufen-Scheibenextraktors von 5 Kammern berichtet<sup>3)</sup>. Inzwischen konnten Erfahrungen mit einem Apparat des gleichen Typs, aber von 25 Kammern, gesammelt werden. Die Prüfung eines Extraktors mit hoher Kammerzahl gestaltet sich wesentlich schwieriger, weil sie nicht nur zeitraubend ist, sondern auch analytisch hohe Ansprüche stellt. Obschon Versuche zur Bestimmung der wirksamen Kammerzahl durchgeführt wurden, gaben aber hauptsächlich Trennversuche von Mischungen zweier Substanzen Aufschluss über die Leistungsfähigkeit des Apparates. Zur Trennung wurden wiederum Dicarbonsäuren gewählt, weil sie annähernd lineare Verteilungsisothermen aufweisen und deshalb die Vorgänge während der Fraktionierung verhältnismässig gut überblickt werden können. Um die experimentellen Ergebnisse mit der Theorie zu vergleichen, wurden Berechnungen der Extraktionen in Diagrammen aufgetragen und daraus die Trennleistung und die Einsatzmöglichkeiten des Apparates beurteilt.

Die Apparatur arbeitet kontinuierlich, sie erlaubt die Durchführung aller gleichförmigen multiplikativen Verteilungen:

1. *Die MARTIN-SYNGE-Verteilung*: Eine Phase bewegt, Gegenphase stationär; Substanzzufuhr einmalig am Anfang der Apparatur.

2. *Die CORNISH-Verteilung*: Beide Phasen gegeneinander bewegt; Substanzzufuhr einmalig, in der Mitte der Apparatur.

3. *Die JANTZEN-Verteilung*: Beide Phasen gegeneinander bewegt; Substanzzufuhr dauernd, am Anfang der Apparatur.

4. *Die VAN DYCK-Verteilung*: Beide Phasen gegeneinander bewegt, Substanzzufuhr dauernd, in der Mitte der Apparatur.

MARTIN-SYNGE- und CORNISH-Verteilungen sind mit Apparaturen dieser Bauart bereits erfolgreich durchgeführt, und JANTZEN-Verteilungen sind im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben worden<sup>4)</sup>. Mit dem 25-kammerigen Apparat wurden bis jetzt nur VAN DYCK-Verteilungen vorgenommen. Technisch sind diese am schwierigsten durchzuführen, sie nutzen aber die Leistungsfähigkeit des Extraktors am besten aus.

<sup>1)</sup> Herrn Prof. Dr. RUDOLF SIGNER, Bern, zum sechzigsten Geburtstag (17. März) gewidmet.

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: RETINA FOUNDATION, 20, Staniford Street, Boston 14, Mass., USA.

<sup>3)</sup> W. J. RITSCHARD, *Helv.* 45, 1132 (1962).

<sup>4)</sup> R. SIGNER, K. ALLEMANN, E. KÖHLI, W. LEHMANN, H. MEYER & W. J. RITSCHARD, *Dechema-Monographien* 27, 32 (1956).

Verteilungsbatterien, welche vollautomatisch, aber nach dem schubweisen Verfahren arbeiten, sind von v. METZSCH<sup>5)</sup> und von ALDERWEIRELDT & VERZELE<sup>6)</sup> beschrieben worden. Die letztgenannten Autoren haben kürzlich über einen solchen Apparat und dessen Trennleistungen eingehend berichtet. Es scheint, dass die «Steady State Distribution» besonders bei Forschungsarbeiten im Laboratorium gute Dienste leistet, wenn im kleinpräparativen Masstab hohe Anforderungen an die Trennleistung gestellt werden<sup>6)</sup>. Der hier beschriebene Apparat mit seiner relativ einfachen Bauart ist als Ergänzung zu den bisherigen Typen gedacht. Er gestattet, grössere Substanzmengen mit guter, aber nicht höchster Trennleistung zu fraktionieren. Fig. 1 zeigt den Vielstufen-Scheibenextraktor von 25 Kammern in geöffnetem Zustand<sup>6a)</sup>.

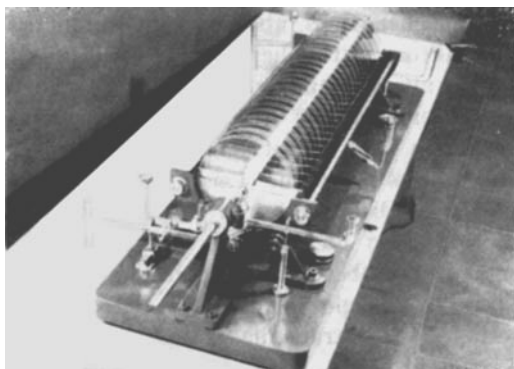


Fig. 1. Vielstufen-Scheibenextraktor von 25 Kammern in geöffnetem Zustand

### Mathematische Grundlagen

Die Gleichungen, welche die Verhältnisse in einer kontinuierlich arbeitenden Gegenstromapparatur beschreiben, sind früher (zusammenfassender Bericht<sup>7)</sup>) stets unter der Annahme abgeleitet worden, dass das Volumen des Zuflusses vernachlässigt werden kann. Diese Gleichungen werden hier, ohne diese Beschränkung, neu abgeleitet.

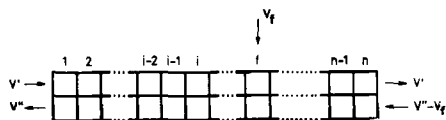


Fig. 2. Schematische Darstellung einer Gegenstromextraktionsapparatur

$V'$ ,  $V''$  = Fliessgeschwindigkeit der oberen bzw. unteren Phase  
 $V_f$  = Zuflussgeschwindigkeit der Gemischlösung  
 $n$  = Kammerzahl

<sup>5)</sup> F. A. v. METZSCH, Chem. Ing. Tech. 31, 262 (1959).

<sup>6)</sup> F. A. ALDERWEIRELDT & M. VERZELE, Bull. Soc. chim. belges 70, 703 (1961).

<sup>6a)</sup> Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur erscheint demnächst in Chemie-Ingenieur-Technik.

<sup>7)</sup> E. G. SCHEIBEL, Chem. Ing. Tech. 27, 341 (1955).

In Fig. 2 ist eine solche Apparatur schematisch dargestellt. Die Kammern sind von 1 bis  $n$  durchnummeriert;  $f$  ist die Zuflusskammer,  $V'$  und  $V''$  sind die Ausflusgeschwindigkeiten in der oberen bzw. unteren Phase,  $c_i'$  und  $c_i''$  die Konzentrationen des Gelösten in der oberen bzw. unteren Phase. Ferner sind  $V_f$  und  $c_f$  die Zuflussgeschwindigkeit und die Konzentration des Gelösten im Zufluss; es wird angenommen, dass das Gemisch in die untere Phase eingeführt wird und dass sich das Gelöste in jeder Kammer nach dem NERNST'schen Gesetz verteilt,  $c_i'/c_i'' = K$ , mit dem Verteilungskoeffizienten  $K$ . Folgende Abkürzungen werden verwendet:

$$G = KV'/V'', \quad H = (V'' - V_f)/KV', \quad r = (V'' - V_f)/V'', \quad \text{so dass } GH = r \text{ wird.}$$

Eine Massenbilanz an der Kammer  $i-1$  links von der Zuflusskammer gibt

$$V' c_{i-2} + V'' c_i'' = V' c_{i-1}' + V'' c_{i-1}''$$

die durch Substitution aus dem NERNST'schen Gesetz und Einführung von  $G$  in

$$c_i'' - c_{i-1}'' = G (c_{i-1}'' - c_{i-2}'') \tag{1}$$

übergeht. Analoge Gleichungen lassen sich für die Kammern  $i-2, i-3$  usw. anschreiben; die Kombination dieser Gleichungen ergibt

$$c_i'' - c_{i-1}'' = G^{i-2} (c_2'' - c_1'')$$

und, falls von links reines Lösungsmittel in die obere Phase einfließt ( $c_0' = 0$ ),

$$c_i'' - c_{i-1}'' = G^{i-1} c_1''$$

Werden analoge Gleichungen mit  $i-1, i-2$  usw. aufgestellt und diese alle addiert, so erhält man schliesslich

$$c_i'' = \frac{G^i - 1}{G - 1} c_1'' \tag{2}$$

Diese Gleichung drückt die Konzentration in jeder Kammer  $i$  ( $1 \leq i \leq f$ ) durch die in der ersten Kammer aus; sie könnte rein mathematisch aus Gl. (1) als Differenzgleichung abgeleitet werden. In gleicher Weise lässt sich unter der Annahme, dass von rechts reines Lösungsmittel in die untere Phase einfließt ( $c_{n+1}'' = 0$ ), Gleichung (3) ableiten, die die Konzentration in jeder Kammer  $i$  ( $f \leq i \leq n$ ) rechts von der Zuflusskammer durch die in der letzten Kammer ausdrückt:

$$c_i'' = \frac{H^{n-i+1} - 1}{H - 1} c_n'' \tag{3}$$

Eine Massenbilanz über die gesamte Apparatur ergibt

$$V'' c_1'' + V' c_n' = V_f c_f$$

oder

$$c_1'' + G c_n'' = (1 - r) c_f$$

Diese Gleichung kann verwendet werden, um eine Beziehung zwischen  $c_f$  und  $c_f''$  abzuleiten, da sowohl Gleichung (2) wie auch Gleichung (3) für  $c_f''$  gültig sind:

$$c_f'' = c_f \frac{(1-r)(G^f-1)(H^{n-f+1}-1)}{(G-1)(H^{n-f+1}-1)+G(H-1)(G^f-1)} \tag{4}$$

Im folgenden wird stets angenommen, dass die Substanzzufuhr in der Mitte der Apparatur erfolgt, so dass  $f = \frac{1}{2}(n+1)$  ist; dann geht Gleichung (4) in Gleichung (4a) über:

$$c_f'' = c_f \frac{(1-r)(G^f-1)(H^f-1)}{(G-1)(H^f-1)+G(H-1)(G^f-1)} \tag{4a}$$

Für den praktisch wichtigsten Fall, dass  $G^f$  viel grösser ist als eins und  $H^f$  gegen eins vernachlässigt werden kann, wird aus Gleichung (4a):

$$c_f'' = c_f' \frac{(1-\nu)}{G(1-H)} \quad (4b)$$

Gleichungen (4a) und (4b) ermöglichen es, zu prüfen, ob die Konzentration in der Zuflusszelle den Gültigkeitsbereich des NERNST'schen Gesetzes nicht überschreitet. Durch Einführung der pro Zeiteinheit durchgesetzten Substanzmengen,  $Q_f = V'c_f' + V''c_f''$  und  $F = V_f c_f'$ , wird aus Gleichung (4a):

$$\frac{Q_f}{F} = \frac{(G+1)(G^f-1)(H^f-1)}{(G-1)(H^f-1) + G(H-1)(G^f-1)}$$

was für  $\nu = 1$  sich auf

$$\frac{Q_f}{F} = \frac{G+1}{G-1} \cdot \frac{G^f-1}{G^f+1}$$

reduziert, entsprechend Gleichung 20a der Ref.7).

Aus Gleichungen (2) und (3) lässt sich auch das Trennverhältnis  $\eta = V'c_n'/V''c_n''$  berechnen, das das Verhältnis der in der oberen zu der in der unteren Phase auslaufenden Substanzmenge ergibt; werden sowohl  $c_1'$  als auch  $c_n''$  durch  $c_f''$  ausgedrückt, so erhält man

$$\eta = G \frac{H-1}{G-1} \frac{G^f-1}{H^f-1} \quad (5)$$

was sich für  $\nu = 1$  auf  $\eta = G^f$  reduziert, entsprechend Gleichung (5a) der Ref.7). Der Bruchteil der in der oberen Phase auslaufenden Substanzmenge  $e = \eta/(1+\eta)$  ist in Fig. 3, 4 und 5 gegen das Strömungsverhältnis  $q = V'/V''$  für  $n = 9, 17$  und  $25$ , und für  $K = 0,75, 1,05$  und  $1,80$ , entsprechend den Verteilungskoeffizienten von Malonsäure, Bernsteinsäure bzw. Glutarsäure, im Phasensystem *n*-Butanol/Wasser aufgetragen; die drei Figuren entsprechen  $\nu = 1, 0,9$  bzw.  $0,8$ . Mit Hilfe dieser Figuren wurde die wirksame Kammerzahl der Apparatur bestimmt, wie später beschrieben wird.

Aus Gleichung (5) lässt sich auch berechnen, bis zu welchem Grade zwei Substanzen unter gegebenen Bedingungen getrennt werden können, oder wieviele theo-

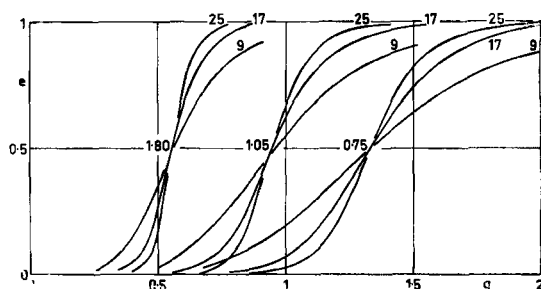


Fig. 3. Bruchteil der in der oberen Phase auslaufenden Substanzmenge  $e$  als Funktion des Strömungsverhältnisses  $q$ , für Werte des Verteilungskoeffizienten  $K = 0,75, 1,05$  und  $1,80$ , für 9, 17, 25 Kammern;  $\nu = 1$ . ( $\nu$  = Ausdruck, welcher die Zuflussgeschwindigkeit der Gemischlösung mit der Fließgeschwindigkeit der oberen Phase verbindet;  $\nu = 1$  Gemischzufuhr = 0%,  $\nu = 0,9$  Gemischzufuhr = 10%,  $\nu = 0,8$  Gemischzufuhr = 20% der Fließgeschwindigkeit der oberen Phase).

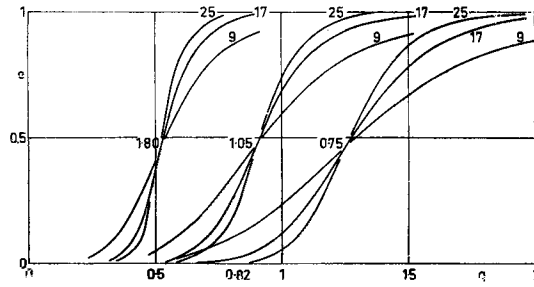


Fig. 4. wie Fig. 3, aber  $r = 0.9$

Das optimale  $q$  zur Trennung von Glutar- ( $K = 1,80$ ) und Malonsäure ( $K = 0,75$ ) beträgt 0,82

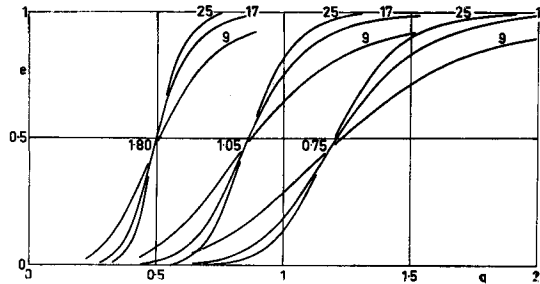


Fig. 5. wie Fig. 3, aber  $r = 0.8$

retische Kammern notwendig sind, um eine gewünschte Trennung zu erzielen. Ausser in speziellen Fällen ist die Trennung am günstigsten, wenn die Trennverhältnisse der beiden Substanzen zueinander reziprok sind; dies ergibt:

$$\eta_A = G_A \frac{G_A^f - 1}{G_A - 1} \frac{H_A - 1}{H_A^f - 1} = \frac{1}{G_B} \frac{G_B - 1}{G_B^f - 1} \frac{H_B^f - 1}{H_B - 1} = \frac{1}{\eta_B} \quad (6)$$

Es ist leicht zu überblicken, dass für  $r = 1$  durch  $G_A = 1/G_B$  Gleichung (6) stets befriedigt wird; für andere Werte von  $r$  muss die Beziehung zwischen  $G_A$  und  $G_B$

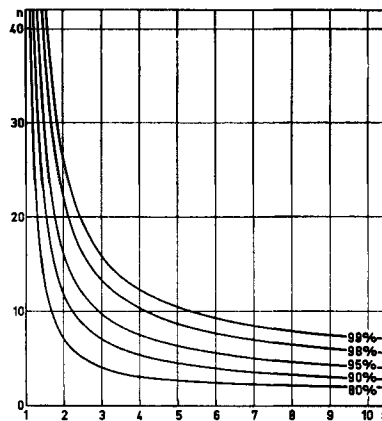


Fig. 6. Zahl der zu einer gewünschten Trennung erforderlichen Kammern  $n$  als Funktion des Trennfaktors  $\beta = K_A/K_B$ , mit den Trennverhältnissen als Parameter;  $r = 1$

aus Gleichung (6) durch numerische Methoden ermittelt werden. Für praktische Zwecke sind am nützlichsten Diagramme, aus denen die Zahl der erforderlichen Kammern als Funktion des Trennfaktors  $\beta = G_A/G_B = K_A/K_B$ , mit dem gewünschten Trennverhältnis als Parameter, abgelesen werden kann; solche Diagramme sind in

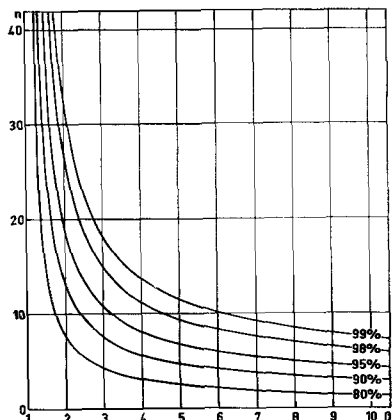


Fig. 7. wie Fig. 6, aber  $r = 0.9$

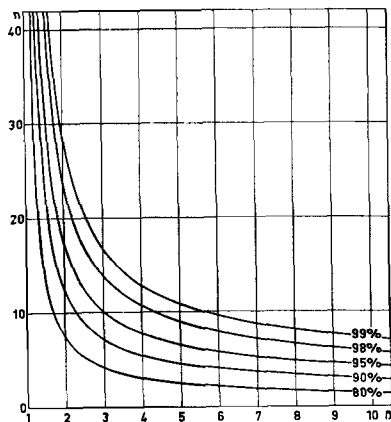


Fig. 8. wie Fig. 6, aber  $r = 0.8$

Fig. 6, 7 und 8 für Werte von  $r = 1, 0.9$  bzw.  $0.8$  wiedergegeben. Diese Diagramme können auch dazu verwendet werden, aus Versuchen mit gegebener Apparatur, daher mit gegebener Kammerzahl, den Wirkungsgrad einer Kammer, oder die wirksame Kammerzahl, zu bestimmen.

### Experimentelles

(Unter Mitwirkung von Frau E. SZALAI)

1. *Bestimmung der wirksamen Kammerzahl.* Für die Prüfung der Leistungsfähigkeit der Apparatur eignet sich das graphische Verfahren am besten. Unter der Annahme, dass der Verteilungskoeffizient konzentrationsunabhängig ist, lässt sich das Konzentrationsverhältnis in den beiden

Phasen in Abhängigkeit vom Strömungsverhältnis der Phasen berechnen, wie dies im mathematischen Teil ausgeführt worden ist. Da es langwierig ist, die Zufuhr der konzentrierten Lösung in der Mitte der Apparatur mit der gewünschten Genauigkeit zu messen und von einem Versuch zum anderen genau auf 10% der Strömungsgeschwindigkeit der Wasserphase einzuregulieren, wurde darauf verzichtet. Die Zufuhr in der Mitte der Apparatur wurde deshalb so gewählt, dass sie zwischen 10 und 20% im Verhältnis zur Wassergeschwindigkeit lag. Die Kurven wurden für eine 10- und 20-prozentige Zufuhr konzentrierter Lösung berechnet, so dass sich die experimentellen Punkte im Felde zwischen beiden Kurven befinden müssen, wenn der Apparat den gestellten Anforderungen einer 70-prozentigen Trennleistung entspricht. Die wirksame Kammerzahl lässt sich somit aus einer Meßserie der Konzentrationen in den beiden Phasen bei verschiedenem Strömungsverhältnis der Phasen mit ausreichender Genauigkeit bestimmen (Fig. 9).

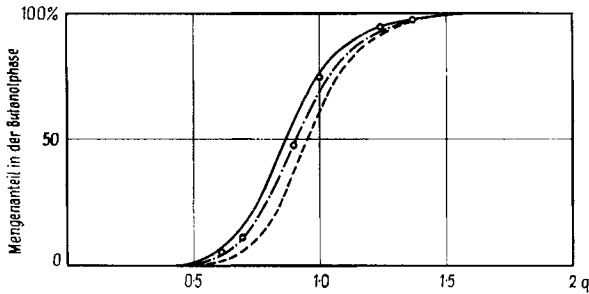


Fig. 9. Bestimmung der wirksamen Kammerzahl

- 20% Zufuhr einer wässrigen Bernsteinsäurelösung in der Mitte der Apparatur
- - 10% Zufuhr einer wässrigen Bernsteinsäurelösung in der Mitte der Apparatur
- · - 0% Zufuhr einer wässrigen Bernsteinsäurelösung in der Mitte der Apparatur

Die Versuche wurden mit Bernsteinsäure und dem Phasensystem Butanol/Wasser durchgeführt, weil dann der Verteilungskoeffizient ungefähr bei 1 liegt, so dass in einem günstigen Strömungsbereich der Phasen gearbeitet werden konnte. Nach Eingabe der Phasen und Einregulieren der Substanzzugabe in der Mitte der Apparatur wurde bei Erreichen des stationären Zustandes mit den Messungen begonnen. Die Konstanz der ausgeflossenen Volumina der Phasen wurde kontrolliert und die Konzentration der Säure durch Titrieren mit 0,1N NaOH ermittelt. In der Tabelle 1 sind die Versuchsdaten enthalten, welche in das Diagramm der Fig. 9 eingetragen wurden. Die Resultate zeigen, dass eine gute Übereinstimmung mit 17 wirksamen Kammern besteht, was einem Wirkungsgrad von ungefähr 70% entspricht.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Versuchsdaten zur Bestimmung der wirksamen Kammerzahl. Eingabe von Bernsteinsäure, gelöst in der wässrigen Phase (4%), in der Mitte der Apparatur

Versuch	Strömungsgeschw. ml/h		Strömungsverhältnis q	Konz. mMol/l		Mengenanteil in der Butanolphase %
	But.	H <sub>2</sub> O		But.	H <sub>2</sub> O	
1	104	170	0,61	3,12	32,7	5,5
2	118	172	0,69	3,75	21,25	10,8
3	152	168	0,90	15,6	15,6	47,4
4	176	176	1,00	26,75	9,37	74,0
5	178	144	1,24	27,4	2,0	94,4
6	176	128	1,37	39,1	1,5	97,3

2. Trennung einer Mischung von Malonsäure und Glutarsäure. Fig. 4 zeigt, dass das optimale Strömungsverhältnis zur Trennung von Malonsäure und Glutarsäure bei 10% Substanzzufuhr 0,82 beträgt. Weiter ist ersichtlich, dass mit 17 wirksamen Kammern eine 100-prozentige Trennung

nicht vollständig zu erreichen ist, wenn gleiche Gewichtsanteile Malonsäure und Glutarsäure kontinuierlich in der Mitte der Apparatur eingeführt werden. In zwei Versuchen sind jedoch sehr günstige Ergebnisse erzielt worden, wobei im zweiten, zeitlich längeren Versuch ungefähr 30 g jeder Säure gewonnen wurden (s. Versuchsdaten in Tabelle 2).

Im ersten Versuch wurde unter geringer Variation der Phasengeschwindigkeiten das optimale Strömungsgeschwindigkeitsverhältnis der Phasen ermittelt, das vom theoretischen Wert etwas verschieden war. Die Reinheit der Säuren in den auslaufenden Phasen wurde papierchromatographisch (System Ameisensäure 15, *n*-Butanol 75, Wasser 10, Indikator Bromkresolgrün) überprüft, wobei die Nachweisgrenze der beigemischten Säure ungefähr 1% betrug. Im zweiten, längeren Versuch wurden bei genau eingehaltenen Versuchsbedingungen grössere Quantitäten der reinen Säuren (über 30 g) am Schluss durch Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer gewonnen.

Diese Versuche zeigten, dass der Vielstufen-Scheibenextraktor bei kontinuierlicher Arbeitsweise eine beachtliche Trennleistung aufweist, wobei er die Mengenleistung anderer Laboratoriumsapparate deutlich übertrifft. Die Trennleistung, auf Grund der Fig. 9 beurteilt, ist eher besser als 17 wirksame Kammern, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass der Verteilungskoeffizient der Glutarsäure bei niedriger Konzentration leicht ansteigt. Dadurch ist der Trennfaktor etwas günstiger, so dass die vollständige Isolierung der Säuren möglich wurde.

Tabelle 2. *Trennung von Malonsäure und Glutarsäure im Phasensystem n-Butanol/Wasser bei 25°C. Trennfaktor  $\beta \approx 2,5$*

Konz. der einflussenden Gemischlösung	5% Malonsäure und 5% Glutarsäure in der wässrigen Phase		
Verteilungskoeffizienten	Malonsäure 0,75	Glutarsäure 1,80–2,0	
Fliessgeschwindigkeit der Gemischlösung	ca. 20 ml/h		
Strömungsgeschwindigkeit <i>n</i> -Butanol/Wasser	140/180 ml/h		
Strömungsverhältnis <i>q</i>	0,78		
Schmelzpunkte der Rohprodukte	Malonsäure 134° Glutarsäure 97°	Umkrist. aus Äther/Benzol Umkrist. aus Benzol	Lit. (Wass.) 135° 135,6° 97° 97,6°
Papierchromatographische Prüfung der Säuren nach Abdestillieren der Phasen	= reiner als 99%		

3. *Versuche zur Trennung von Mischungen von Malonsäure/Bernsteinsäure und Bernsteinsäure/Glutarsäure.* Fig. 4 zeigt, dass 17 wirksame Kammern zur vollständigen Trennung der Gemische Malonsäure/Bernsteinsäure und Bernsteinsäure/Glutarsäure nicht mehr ausreichen. Dennoch kann eine ganz beachtliche Anreicherung der Säuren erzielt werden, wobei dieses Diagramm angibt, wie gross diese Anreicherung bei einem gegebenen Strömungsverhältnis der Phasen ist. Aus Fig. 7 dagegen kann nur abgelesen werden, welche Anreicherung beim optimalen Strömungsverhältnis der Phasen erreicht wird.

Eine Versuchsreihe wurde in der Absicht durchgeführt, die bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten der Phasen erhaltenen Anreicherungen mit der Theorie zu vergleichen. Die Arbeitsweise entsprach den Versuchen zur Trennung von Malonsäure und Glutarsäure, wobei Fraktionen von wenigen Gramm gewonnen und analysiert wurden. Als günstige Analyse-methode erwies sich wiederum die halbquantitative Papierchromatographie (System Ameisensäure, *n*-Butanol, Wasser und Bromkresolgrün als Indikator) und ausserdem besonders die quanti-



tative Gas-Chromatographie der Methylester der Säuren. Es wurde nach SCHLENK & GELLERMAN<sup>8)</sup> gearbeitet und zwar mit dem Gas-Chromatograph F & M, Modell 500<sup>9)</sup> mit 20% Silicone Gum Rubber auf 60,80 Chromosorb als Säulenfüllung und Helium als Trägergas<sup>10)</sup>.

In der Tabelle 3 sind die Versuchsdaten zusammengefasst, wobei der Wirkungsgrad des Apparates aus Fig. 4 für 17 wirksame Kammern geschätzt wurde. In allen Experimenten wurden Trennungen erzielt, welche 17 wirksamen Kammern entsprechen; in einigen Fällen waren die Resultate noch günstiger. Dagegen fällt auf, dass das Verhältnis der Fließgeschwindigkeiten der Phasen bei einigen Versuchen nicht ganz mit demjenigen des Diagramms übereinstimmt. Dies ist zu verstehen, wenn man bedenkt, dass die Eingabe des Säuregemisches in der Mitte der Apparatur im Verhältnis zur Fließgeschwindigkeit der Wasserphase vom Wert 10% verschieden war und hier zwischen 5 bis 20% der Wassergeschwindigkeit lag. Alle Experimente bestätigten, dass der Wirkungsgrad der Apparatur ungefähr 70% betrug.

Tabelle 3.

*Fraktionierung von Malonsäure* ( $K = 0,75$ ) und *Bernsteinsäure* ( $K = 1,05$ ). Trennfaktor  $\beta = 1,4$   
*Fraktionierung von Bernsteinsäure* ( $K = 1,05$ ) und *Glutarsäure* ( $K = 1,8-2,0$ ). Trennfaktor  $\beta \cong 1,7$

Versuch	Strömungsgeschw. ml/h		Strömungs- verhältnis $q$	Mengenanteil in der Butanolphase %				Bemerkungen
	But.	H <sub>2</sub> O		Malonsäure		Bernsteinsäure		
				gef.	theor.	gef.	theor.	
1	130	128	1,02	10	15	75	72	besser als 17 Kammern
2	132	124	1,06	18	18	78	78	
3	168	148	1,13	26	27	86	86	
4	192	146	1,32	48	48	93	93	$q$ verschoben zu 1,25
				Bernsteinsäure		Glutarsäure		
				gef.	theor.	gef.	theor.	
1	94	172	0,55	4	5	82	80	$q$ verschoben zu 0,63 besser als 17 Kammern
2	110	168	0,65	9	15	97	93	$q$ verschoben zu 0,73 besser als 17 Kammern
3	122	176	0,69	3	12	95	91	$q$ verschoben zu 0,71 besser als 17 Kammern

### Diskussion

Die Erfahrungen, welche mit einem Vielstufen-Scheibenextraktor von 5 Kammern gesammelt wurden, haben zum Bau eines Apparates von 25 Kammern geführt, der ebenfalls einen Wirkungsgrad von ungefähr 70% aufweist. Um optimale Leistungen zu erzielen, muss der Apparat richtig dimensioniert sein, wobei die verschiedenen Faktoren mit der Apparatur von 5 Kammern abgeklärt worden sind. Gegenüber früheren Konstruktionen wurden Verbesserungen erzielt, wobei das ver-

<sup>8)</sup> H. SCHLENK & J. L. GELLERMAN, *Analyt. Chemistry* 32, 1412 (1960).

<sup>9)</sup> F & M SCIENTIFIC CORPORATION, Wilmington, Delaware, USA.

<sup>10)</sup> Herrn H. DE GREEF danken wir für die Durchführung der Analyse.

wendete Material – Polyäthylen, Teflon und Glas – billiger und einfacher zu bearbeiten ist als rostfreier Stahl. Die Vorgänge im Apparat können leichter beobachtet werden als früher, und zudem hat der Kunststoff ausserdem den Vorteil, dass empfindliche biologische Substanzen, wie zum Beispiel Enzyme, nicht denaturiert oder zerstört werden.

Trotz der Einfachheit der Konstruktion müssen folgende Faktoren genau berücksichtigt werden, damit ein störungsfreies Funktionieren gewährleistet wird. Der Raum, in welchem der Apparat aufgestellt wird, muss auf  $\pm 1^\circ$  thermostatisiert sein, damit keine Entmischung der Phasen auftritt und deren Strömungsgeschwindigkeit konstant bleibt. Die Rotationsgeschwindigkeit des Scheibenaggregats muss kontinuierlich regulierbar sein und eine grosse Konstanz aufweisen. Wenn der stationäre Zustand im Apparat erreicht ist, darf nichts mehr verändert werden, und der Versuch muss ohne Unterbruch zu Ende geführt werden.

Von grosser Wichtigkeit ist die Wahl des Phasensystems, in welchem die Substanzen geeignete Verteilungskoeffizienten und günstige Trennfaktoren aufweisen müssen. Dies ist für das Gelingen von Trennungen von ausschlaggebender Bedeutung, und zudem ist zu beachten, dass Lösungsmittel mit Siedepunkten unter  $100^\circ\text{C}$  im allgemeinen ungünstig sind. Es ist empfehlenswert, die Phasensysteme genau zu untersuchen, Phasendiagramme aufzustellen und Verteilungsisothermen der Substanzen zu ermitteln. Zur Kontrolle der Gegenstromextraktionsversuche leistet die Papierchromatographie besondere Dienste, da sie verhältnismässig leicht das günstigste Phasengeschwindigkeitsverhältnis und die Reinheit der Substanzen zu bestimmen gestattet.

Alle Experimente, welche nach verschiedenen Methoden ausgewertet wurden, ergeben übereinstimmend, dass der Wirkungsgrad des Apparates ungefähr 70% beträgt. Die beschriebenen Trennungen von Dicarbonsäuremischungen sollen zeigen, wie der Vielstufen-Scheibenextraktor eingesetzt werden kann und wo seine Grenzen liegen. So können zum Beispiel Malonsäure und Glutarsäure aus einer Mischung 1:1 praktisch rein gewonnen werden. Deshalb kann ausgesagt werden, dass der Trennfaktor von ca. 2,5 die Grenze bildet, bis zu welcher praktisch vollständige Trennungen erzielt werden. Vergleicht man dieses kontinuierliche Verfahren mit der CRAIG-Verteilung, welche schubweise arbeitet und bis jetzt die gebräuchlichste Verteilungsmethode im Laboratorium ist, so stellt man fest, dass für ähnliche Trennungen über 100 CRAIG-Einheiten erforderlich wären. Mengenmässig können jedoch viel grössere Quantitäten verarbeitet werden, so dass zu erwarten ist, dass der beschriebene Apparat vorteilhaft im technischen Laboratorium eingesetzt werden kann. Ist der Trennfaktor niedriger als 2,5, können günstige Anreicherungen erzielt werden. Beträgt der Trennfaktor ca. 1,7, wie beim Gemisch Glutarsäure/Bernsteinsäure, dann können bei gleichen Mengenanteilen und optimalen Strömungsgeschwindigkeiten der Phasen die Substanzen zu 90% angereichert werden. Entsprechend beträgt die Anreicherung beim Gemisch Malonsäure/Bernsteinsäure für den Trennfaktor 1,4 ungefähr 80%.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, welche Trennungen bei genau abgeklärten Versuchsbedingungen mit dem Vielstufen-Scheibenextraktor von 25 Kammern durchgeführt werden können. Es ist zu erwarten, dass mit anderen Phasensystemen und Substanzgemischen ebenso gute Trennungen erreicht werden.

## SUMMARY

A continuous counter-current extraction apparatus with 25 stages has been constructed and tested with malonic, succinic, and glutaric acid, using *n*-butanol and water as solvents. Mathematical formulae to describe the conditions prevailing in the apparatus and the results to be expected are given.

Union Carbide European Research Associates s. a., Brussels,  
95, rue Gatti de Gamond

## 221. Application de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude des molécules paraffiniques. II. L'approximation «H»

par G. Klopman

(19 VI 63)

L'évaluation théorique des propriétés physico-chimiques des paraffines a reçu une attention grandissante ces dix dernières années<sup>1)</sup>.

Les différentes approximations, basées sur les méthodes de la mécanique quantique qui ont été préconisées, ont été revues et discutées récemment<sup>2)</sup>. Parmi elles, il convient de retenir la méthode proposée par SANDORFY<sup>3)</sup>, qui paraît particulièrement satisfaisante.

Cette méthode connue sous deux variantes, l'approximation «C» et l'approximation «H», consiste à minimiser l'énergie d'orbitales moléculaires formées par combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Les atomes d'hydrogène sont négligés dans l'approximation «C», où seules les orbitales tétraédriques hybrides  $sp^3$  du carbone sont prises en considération, alors qu'ils sont introduits au moyen de leur orbitale  $1s$  dans l'approximation «H».

Dans le premier article de cette série<sup>4)</sup>, nous nous sommes limités à l'examen de l'approximation «C». La méthode s'est montrée d'un usage facile et les résultats ont été particulièrement intéressants.

Il convient à présent de prendre en considération les atomes d'hydrogène et d'examiner les possibilités d'extension de la théorie. Dans ce cas, comme dans l'approximation «C», nous avons été guidés par le désir de trouver la meilleure corrélation entre les chaleurs de formation des différentes paraffines et les valeurs calculées pour les énergies électroniques.

**1. L'approximation «H».** – La méthode consiste à définir des orbitales moléculaires formées au moyen d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

$$\psi_j = \sum_r c_{rj} \phi_r$$

où  $c_{rj}$  est le coefficient de la  $r$ -ième orbitale atomique  $\phi_r$  dans la  $j$ -ième orbitale

<sup>1)</sup> J. E. LENNARD JONES & G. G. HALL, Proc. Roy. Soc. *A* 198, 1, 14 (1949); *A* 202, 155, 166 (1950); *A* 205, 357 (1951); J. L. FRANKLIN, J. chem. Physics 22, 1304 (1954); R. D. BROWN, J. chem. Soc. 1953, 2615.

<sup>2)</sup> G. KLOPMAN, Tetrahedron, sous presse.

<sup>3)</sup> C. SANDORFY, Canad. J. Chemistry 33, 1337 (1955).

<sup>4)</sup> G. KLOPMAN, Helv. 45, 711 (1962).