

Grundlagen zur Aromaten-Extraktion mit Alkylformamiden. I

**Phasengleichgewichtsbestimmungen
im quaternären System
Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser**

VON HELLMUT STEIB

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Das System Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser wird als ein Beispiel für ein quaternäres System ausgemessen, bei welchem drei von den sechs darin enthaltenen binären Systemen nur teilweise ineinander löslich sind. Es werden die Löslichkeitsgrenzen für die vier im Gesamtsystem enthaltenen ternären Systeme und für einige charakteristische Vierstoffgemischkombinationen bestimmt und daraus für Temperaturen von 20°, 40° und 60°C die Binodalkurven gefunden. Für einige dieser Systeme und Kombinationen werden eine Anzahl Konoden bestimmt und auf ihre Gesetzmäßigkeiten, Verteilungskoeffizienten und Selektivitätswerte untersucht. Diese Untersuchungen beziehen sich in der Hauptsache auf die bei 20°C vorliegenden Bedingungen, in einem Falle auch auf die bei 40°C vorliegenden.

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Form von GIBBSschen Dreiecken, einem daraus aufgebauten Tetraeder und einem rechtwinkligen Selektivitätsdiagramm. Der Umfang der Untersuchungen wurde so abgemessen, daß durch Interpolationen und Extrapolationen zwischen den erhaltenen Werten eine für theoretische und praktische Untersuchungen ausreichende Vorstellung des Gesamtsystems gewonnen werden kann.

I. Allgemeine Einleitung

Bei ihren Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Formamid und N-alkylierten Formamiden zur Extraktion von Aromaten aus Reformat-Benzinen haben K. SMEYKAL und M. KÖTHNIG¹⁾ gefunden, daß aus dieser Stoffklasse nur Dimethylformamid und Monomethylformamid zur praktischen Verwendung in Erwägung gezogen werden können. Sie haben dann unter Verwendung von Monomethylformamid ein Flüssig—Flüssig-Extraktionsverfahren für aromatische Kohlenwasserstoffe entwickelt, das außer in

¹⁾ K. SMEYKAL u. M. KÖTHNIG, Chem. Techn. **13**, 403 (1961).

der vorgenannten¹⁾ noch in einer weiteren Arbeit²⁾ ausführlich beschrieben und mit anderen Verfahren (insbesondere EDELEANU und UDEX) kritisch verglichen wird. Diese als Mofex-Verfahren bezeichnete Extraktionsmethode ist mehrfach durch Patente geschützt³⁾⁴⁾.

Da über die Löslichkeitsverhältnisse von Dimethylformamid und Methylformamid gegenüber Kohlenwasserstoffen bisher in der Literatur nur sehr wenige Angaben vorhanden sind und da auch die beiden genannten Autoren sich in ihren Arbeiten hinsichtlich dieser theoretischen Grundlagen auf sehr allgemeine Angaben beschränken, wird es hier unternommen, eine Anzahl spezieller Systeme mit diesen Formamiden auszumessen, bei denen jeweils Gemische aus je einem Aromaten und je einer nichtaromatischen Kohlenwasserstoffkomponente als aufzutrennendes Gemisch eingesetzt werden und bei denen dem Einfluß des Wassers als vierter Komponente besondere Beachtung geschenkt wird.

Nachstehend soll über den Teil dieser Arbeiten berichtet werden, bei denen Benzol als Aromatenkomponente und Dimethylformamid als Extraktionskomponente verwendet wurden.

II. Das quaternäre System Benzol-n-Heptan-Dimethylformamid-Wasser

Zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen, der Konoden und Verteilungswerte des quaternären Systems Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser wurden diese Werte zuerst für die diesem System angehörenden vier ternären Systeme und dann für einige charakteristische quaternäre Systeme bestimmt, bei denen jeweils das Mischungsverhältnis von zwei der vier Komponenten konstant gehalten wurde. Aus diesen Einzeldaten wurden die Gesamtgebiete der homogenen und der heterogenen Mischungen teils unmittelbar, teils durch Inter- und Extrapolationen bestimmt.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse erfolgte in Form von GIBBSschen Dreiecken sowie von perspektivischen Zeichnungen, denen der aus den vier gleichseitigen GIBBSschen Dreiecken der vier ternären Systeme gebildete Koordinatentetraeder zugrunde liegt. Diese Darstellungsmethode wurde in dieser oder ähnlichen Formen bereits von ALDERS⁵⁾, TREYBAL⁶⁾, HUNTER⁷⁾, JODRA und Mitarb.⁸⁾ und anderen Autoren vorgeschlagen und beschrieben.

²⁾ M. KÖTHNIG, Chem.-Ztg. **85**, 672 (1961).

³⁾ O. BANKOWSKI, M. KÖTHNIG u. H. KLEMT, DWP. 13661; DBP. 1069603.

⁴⁾ K. SMEYKAL, M. KÖTHNIG u. H. KLEMT, DWP. 17802.

⁵⁾ L. ALDERS, „Liquid-liquid Extraction“ Elsevier Publ. Comp. (1955), (1959).

⁶⁾ R. E. TREYBAL, „Liquid-Extraction“ McGraw-Hill Book Comp. 1951.

⁷⁾ F. G. HUNTER, Ind. Engng. Chem. **34**, 963 (1942).

⁸⁾ L. G. JODRA, J. L. OTERO u. J. SOLÉ, Anal. Real. Soc. Esp. F. y. Qu. **51**, B. 741 (1955).

Die vier ternären Systeme bilden in diesem Tetraeder folgende seitlichen Grenzflächen: (s. Abb. 6).

Grenzfläche A (unten; zugleich Grundfläche des Tetraeders): Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid.

Grenzfläche B (vorn):
Wasser (oben)—Benzol (links)—Dimethylformamid (rechts).

Grenzfläche C (links seitlich):
Wasser (oben)—Benzol (links vorn)—n-Heptan (hinten).

Grenzfläche D (rechts seitlich):
Wasser (oben)—n-Heptan (hinten)—Dimethylformamid (rechts vorn).

Diese Grenzflächen werden ihrerseits von insgesamt sechs Grenzlinien eingerahmt, die die sechs im Gesamtsystem auftretenden binären Systeme darstellen. Drei von ihnen sind bei den berücksichtigten Temperaturen unbegrenzt miteinander mischbar, die anderen drei sind nur teilweise miteinander mischbar, wie es in der nachstehenden Übersicht gezeigt wird:

Binäres System	Mischbarkeit
n-Heptan—Benzol	vollständig
Benzol—Dimethylformamid	vollständig
n-Heptan—Dimethylformamid	nur teilweise
Dimethylformamid—Wasser	vollständig
Benzol—Wasser	nur sehr gering
n-Heptan—Wasser	nur sehr gering

Zur Bestimmung des Verlaufs der Binodalkurven bzw. Binodalfächen und der Konoden im Inneren des Koordinaten-Tetraeders wurden Systeme, bei denen jeweils das Mischungsverhältnis zweier Komponenten bei den Einwaagen konstant gehalten wurde, bearbeitet.

Das Gewichtsverhältnis Benzol zu n-Heptan wurde in den Einwaagen mit 75:25; 50:50 und 25:75 konstant gehalten und das von Dimethylformamid und Wasser mit 86:14 und 80:20.

III. Ausgangsmaterialien

Dimethylformamid

Das vom VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ gelieferte Dimethylformamid wurde erst bei Normaldruck bis 120 °C und dann im Vakuum bei 3 Torr mehrmals destilliert, um ein möglichst wasserfreies Material zu erhalten. Das für die Versuche verwendete Dimethylformamid enthielt dann noch 0,12% Wasser. Sein Brechungsindex war n_D^{20} 1,4309. Es siedete unter Normaldruck bei 153,2 °C.

Benzol

Das vom VEB Feinchemie Apolda gelieferte Benzol wurde mehrmals mit Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser behandelt, getrocknet und destilliert.

Sein Siedepunkt lag bei 80,0°C; der Gefrierpunkt wurde mit 5,45°C festgestellt, die Brechungszahl mit n_D^{20} : 1,5011.

[Theor. Werte: 80,14; 5,51; 1,5014.]

n-Heptan

Der aus Schwarzheide bezogene Kohlenwasserstoff wurde über eine etwa 2 m hohe Füllkörperkolonne destilliert. Seine Daten waren: Kp.: 97,5—98,0°C (theor. 98,4°C) n_D^{20} : 1,3880 bis 1,3881 (theor. 1,3880).

Das verwendete Wasser wurde aus der Destillationsanlage des Institutes entnommen; es war nicht ganz frei von Kohlensäure.

IV. Untersuchungsverfahren

Zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen (Binodalkurven) wurde die Trübungspunktmethode in der Form des Ampullen-Verfahrens verwendet, wie es u. a. von ALEXEJEW⁹⁾ und von G. C. JOHNSON und A. W. FRANCIS¹⁰⁾ beschrieben und auch im eigenen Bereich mehrfach angewendet worden ist¹¹⁾¹²⁾.

Bei den Bestimmungen der Zusammensetzungen der im heterogenen Gebiet sich bildenden Phasen wurde nicht die vereinfachte, halbgraphische Methode angewendet wie in der vorerwähnten Arbeit¹²⁾. Die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase wurde nach chemischen oder physikalisch-chemischen Methoden bestimmt. Dies wurde auch bei den reinen Dreistoffsystemen getan, obwohl die einfachen halbgraphischen Bestimmungsmethoden von allen bekannt gewordenen Autoren bei dieser Art Systemen angewendet wurden, z. B. JOHNSON und FRANCIS¹⁰⁾. Auch in den Standardwerken, z. B. ALDERS⁵⁾, TREYBAL⁶⁾, GROB¹³⁾, ULLMANN¹⁴⁾ wird diese vereinfachte Methode beschrieben. Methoden, wie sie u. a. RÖTHLIN, CRÜTZEN und SCHULTZE¹⁵⁾ angewendet haben, beruhen auf der gleichen Überlegung wie die halbgraphische Methode. Auch sie setzen voraus, daß beide Endpunkte einer Konode auf der vorher nach besonderem Verfahren bestimmten Binodalkurve liegen müssen, also diese ein geometrischer Ort für diese Punkte ist. Auch bei offensichtlichen Vierstoffsystemen sind diese Methoden oft angewendet worden, da der Einfluß der vierten Komponente in den genannten Fällen als nicht störend angesehen wurde, z. B.¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾. Auch in einer eigenen Arbeit¹²⁾ sind einige nach dieser Methode für eigentliche Vierstoffsysteme erhaltene Werte verwertet worden.

⁹⁾ W. ALEXEJEW, Ann. Physik **28**, 305 (1886).

¹⁰⁾ G. C. JOHNSON u. A. W. FRANCIS, Ind. Engng. Chem. **46**, 1662 (1954).

¹¹⁾ E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE u. M. LIPPERT, J. prakt. Chem. [4] **3**, 311 (1956).

¹²⁾ H. STEIB, A. DRECHSLER u. G. WERNER, J. prakt. Chem. [4] **24**, 1 (1964).

¹³⁾ K. GROB, Dechema Erfahrungsaustausch, Flüssig-Flüssig-Extraktion 1954.

¹⁴⁾ F. ULLMANN, „Enzyklopädie d. techn. Chem.“ 3. Aufl. Bd. 4, S. 301.

¹⁵⁾ S. RÖTHLIN, J. L. CRÜTZEN u. G. R. SCHULTZE, Chem. Ing. Techn. **29**, 211 (1957).

¹⁶⁾ E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE, R. OTTO u. G. OELKE, J. prakt. Chem. [4] **4**, 105 (1956).

¹⁷⁾ H.-G. KÖNNECKE u. G. BISON, J. prakt. Chem. [4] **9**, 99 (1959).

¹⁸⁾ I. L. GUREVITSCH u. L. I. ZAKE, Chimija i tehnologija topliv i masel (sowjet) **5**, 11 (1961).

Nun wurde schon bei den ersten Versuchen mit wasserhaltigem Dimethylformamid festgestellt, daß die vereinfachte Methode falsche Ergebnisse brachte. Es wurde deshalb nach einer vollanalytischen Methode gearbeitet und dabei gezeigt, daß mit dieser auch die Auswirkungen geringster Schwankungen der Konzentration der vierten Komponente Wasser recht genau bestimmt werden konnten.

Nun haben JOHNSON und FRANCIS¹⁰⁾ ausdrücklich betont, daß das GIBBSSche Koordinatendreieck auch zur Darstellung der Verteilungsverhältnisse eines quaternären Systems angewendet werden kann, wenn das Gemisch zweier Komponenten darin als eine Komponente behandelt wird. Auch andere, z. B. ALDERS⁵⁾, halten eine solche Darstellungsweise für zulässig. Gegen sie ist sicher dann nichts einzuwenden, wenn es sich lediglich um die Darstellung der Konzentrationsverhältnisse handelt. Die Einzelwerte der als Summe angegebenen Komponenten des Gemisches können dann noch durch eine Zusatzzahl zu dem Punkt des Diagramms kenntlich gemacht werden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn solche Eintragungen eines quaternären Systems in einem GIBBSSchen Dreieck in der erwähnten Weise als Unterlagen zur Bestimmung von Phasenzusammensetzungen mittels graphischer Ermittlung der Konodenendpunkte dienen sollen.

Dann muß bedacht werden, daß zwar die ausgemessenen Binodalkurven aus geometrisch unmittelbar auf der gezeichneten Dreiecksebene liegenden Punkten entstanden sind, daß es sich aber bei den Konoden und Konodenendpunkten um Projektionen von räumlich außerhalb dieser Dreiecksebene liegenden Punkten auf diese Ebene handeln kann und auch meistens handeln wird. Dabei sind aber die mathematischen Voraussetzungen, auf denen die halbgraphische Bestimmungsmethode beruht, nicht mehr gegeben.

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzungen (Konodenendpunkte) wurde wie folgt verfahren:

In einem Rohr, das zur Aufnahme einer Temperierflüssigkeit von einem Glasmantel umschlossen ist und das an beiden Enden durch gesicherte Hähne abgesperrt ist, wurde die in Gewichtsprozenten bestimmte Mischung etwa eine Stunde lang (in Ausnahmefällen auch länger) mit der Hand oder mechanisch bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geschüttelt. Daraufhin wurde das an einen Thermostaten angeschlossene Schüttelrohr so lange in senkrechter Stellung belassen, bis sich die beiden Phasen in einwandfreier klarer Form voneinander getrennt hatten. Als erstes wurden dann in dem kalibrierten Schüttelrohr die Volumen beider Phasen abgelesen. Anschließend wurden beide Phasen voneinander getrennt, wobei allerdings trotz sorgfältigster Trennverfahren meist ein Verlust von 0,3 bis 0,5% der eingewogenen Mischung unvermeidlich war. Jede der abgetrennten Phasen wurde gewogen und anschließend von jeder die Zusammensetzung nach einer oder mehreren der nachstehend beschriebenen Analysemethoden bestimmt.

V. Analytische Methode

Der Gehalt an Wasser wurde mittels der KARL-FISCHER-Methode unmittelbar in jeder Phase bestimmt.

Zur Bestimmung der Konzentration der Kohlenwasserstoffkomponenten wurden gewogene Anteile jeder Phase mit einem ebenfalls gewogenen großen Überschuß an Wasser zersetzt. Die abgetrennten Kohlenwasserstoffgemische wurden getrocknet, gewogen und dann ihr Brechungsindex n_D^{20} bestimmt. Über eine Eichkurve ergaben sich hieraus die Werte für die einzelnen Anteile. Um etwa in den Waschlösungen zurückbleibende Kohlenwasserstoffanteile zu erfassen und so einen etwaigen Auswaschfehler zu korrigieren, wurden Anteile der Waschflüssigkeiten destilliert, wobei etwaige Kohlenwasserstoffreste in der Art

Tabelle 1
 Binodalkurvenwerte bei 20, 40, 60°C des quaternären Systems Benzol-n-Heptan-Dimethylformamid-Wasser
 A. Die ternären Grenzflächen des Koordinatentetraeders
 (Angaben in Gew.-%)

Grenzfläche A						Grenzfläche B								
20°C			40°C			20°C			40°C			60°C		
Bzl.	Hept.	DMF	Bzl.	Hept.	DMF	Bzl.	H ₂ O	DMF	Bzl.	H ₂ O	DMF	Bzl.	H ₂ O	DMF
0,00	9,70	90,30	0,00	15,00	85,00	0,16 ¹⁹⁾	99,84	0,00	0,21 ¹⁹⁾	99,79	0,00	0,25 ¹⁹⁾	99,75	0,00
0,51	9,59	89,90	0,80	15,20	84,00	2,20	48,90	48,90	3,40	48,30	48,30	4,80	47,60	47,60
1,09	9,81	89,10	1,77	15,93	82,30	5,00	38,00	57,00	7,40	37,04	55,56	10,20	35,92	53,88
2,56	10,24	87,20	4,32	17,28	78,40	8,00	32,20	59,80	10,80	31,22	57,98	15,00	29,75	55,25
3,48	10,42	86,10	6,30	18,90	74,80	12,60	26,22	61,18	17,10	24,87	58,03	23,60	22,92	53,48
4,59	10,71	84,70	8,52	19,86	71,60	21,20	19,70	59,10	28,00	18,00	54,00	36,70	15,83	47,48
6,06	11,24	82,70	16,04	37,96	46,00	32,40	13,52	54,08	40,40	11,92	47,68	48,00	10,40	41,60
7,96	11,94	80,10	16,00	48,00	36,00	50,90	7,37	41,74	56,60	6,51	36,89	63,40	5,49	31,11
15,30	15,30	69,40	14,92	59,68	25,40	65,20	3,48	31,32	71,50	2,85	26,65	79,70	2,03	18,27
22,53	22,55	54,90	8,67	78,03	13,30	99,60	0,06	0,34	99,00	0,15	0,83	97,58	0,36	2,06
24,80	37,20	38,00	4,54	86,16	9,30	99,95 ¹⁹⁾	0,05	0,00	99,90 ¹⁹⁾	0,10	0,00	99,86 ¹⁹⁾	0,14	0,00
24,64	45,76	29,60	0,00	94,80	5,20									
23,52	54,88	21,60												
21,00	63,00	16,00		60°C										
17,72	70,88	11,40	0,00	25,40	74,60									
9,43	84,81	5,70	1,44	27,51	71,05									
4,87	92,43	2,70	3,76	33,84	62,40									
0,00	98,40	1,60	5,78	52,02	42,20									
			3,50	66,00	30,50									
			0,00	83,80	16,20									

Grenzfläche C								
20°C			40°C			60°C		
Bzl.	Hept.	H ₂ O	Bzl.	Hept.	H ₂ O	Bzl.	Hept.	H ₂ O
99,95 ¹⁹⁾	0,00	0,05	99,88	0,00	0,12	99,76	0,00	0,24
49,995	49,995	0,01	49,99	49,99	0,02	49,96	49,96	0,08
0,00	99,99	0,01	0,00	99,99 ¹⁹⁾	0,01	0,00	99,99 ¹⁹⁾	0,01

¹⁹⁾ Literaturwerte aus: LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Auflage, II. Band, 2. Teil b. S. 3-395, 3-396 (1962), und aus A. SERDELL u. W. F. LINKE, Solubilities of inorganic and organic compounds Vol. two 1941 Supplement to 3rd Ed. D. VAN NOSTRAND, New York.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

		Grenzfläche D														
		20 °C			40 °C			60 °C								
Hept.	Was-ser	DMF	Hept.	Was-ser	DMF	Hept.	Was-ser	DMF	Hept.	Was-ser	DMF					
99,99	0,01	0,00	6,40	1,87	91,75	99,99 ¹⁹	0,01	0,00	9,60	1,81	88,59	99,99 ¹⁹	0,01	0,00	14,80	83,50
99,62	0,02	0,36	4,40	4,78	90,82	99,41	0,03	0,56	6,70	4,67	88,63	99,86	0,01	0,13	9,95	85,55
99,57	0,01	0,42	1,95	9,81	88,24	99,10	Spur	0,90	2,90	9,74	87,39	98,37	0,08	1,55	4,30	86,13
98,40	0,00	1,60	0,90	14,87	84,23	94,80	0,00	5,20	1,40	14,79	83,81	97,25	0,06	2,69	2,25	84,59
		Mischungslücke	0,40	19,92	79,68		Mischungslücke		0,70	19,96	79,34				1,20	79,04
		Heptan/DMF	0,25	24,94	74,81		Heptan/DMF		0,45	24,89	74,66				0,77	74,42
9,60	0,00	90,40	0,0005	99,995	0,00	15,00	0,00	85,00	nb	nb	0,00	25,40	0,00	74,60	nb	0,00

einer Wasserdampfdestillation übergangen. Die hierbei etwa übergegangene Menge an Kohlenwasserstoffgemisch wurde wie die Hauptmenge behandelt und untersucht. Die gefundenen Werte wurden bei der Berechnung der Zusammensetzung berücksichtigt.

In anderen gewogenen Anteilen der Waschflüssigkeiten wurde der Gehalt an Dimethylformamid mittels einer etwas abgeänderten KJELDAHL-Methode unter Verwendung von Quecksilberoxyd als Katalysator sowie auch mittels der Brechungsindizes n_D^{20} unter Verwendung von Eichkurven bestimmt.

Alle Ergebnisse wurden in Differenzrechnungen und durch Aufstellung von Mengenbilanzen kontrolliert.

VI. Ergebnisse

Die Binodalkurvenwerte bei 20, 40 und 60 °C für alle vier ternären Grenzflächen sind in Tab. 1 enthalten.

Tab. 2 enthält diese Werte für die Systeme mit konstanten Verhältnissen der beiden Kohlenwasserstoffkomponenten in den Ausgangsmischungen.

In Tab. 3 sind bei 20 °C bestimmte Konodenwerte der Grenzflächen A, B und D enthalten.

Die Abb. 1, 2 und 4 zeigen die Binodalkurven der Flächen A, B und D als Isothermen für 20, 40 und 60 °C, wobei jeweils die innerste Kurve die 60 °C – und die äußerste die 20 °C – Isotherme darstellt. In den Abb. 1, 3 und 4 sind außerdem Konoden für 20 °C gemäß Tab. 3 dargestellt.

In Abb. 5 sind die 20 °C-Isothermen der Grenzflächen B und C und die der Systeme mit konstanten gegenseitigen Kohlenwasserstoffverhältnissen in der Reihenfolge abnehmender Benzolgehalte in einem gemeinsamen Diagramm dargestellt.

Tabelle 2

Binodalkurvenwerte bei 20, 40, 60°C des quaternären Systems Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser
 B. Flächen innerhalb des Koordinatentetraeders, konstantes Verhältnis der Kohlenwasserstoffkomponenten
 (Angaben in Gew.-%)

Verhältnis Benzol/Heptan = 75:25										Verhältnis Benzol/Heptan = 50:50																			
20°C					40°C					60°C					20°C					40°C					60°C				
KWSt	H ₂ O	DMF	KWSt	H ₂ O	DMF	KWSt	H ₂ O	DMF	KWSt	H ₂ O	DMF	KWSt	H ₂ O	DMF	KWSt	H ₂ O	DMF	KWSt	H ₂ O	DMF	KWSt	H ₂ O	DMF	KWSt	H ₂ O	DMF			
0,60	29,82	69,58	1,40	29,58	69,02	2,30	29,31	68,39	0,09	19,82	79,28	0,09	19,82	79,28	0,09	19,82	79,28	0,09	19,82	79,28	0,09	19,82	79,28	0,09	19,82	79,28	0,09	19,82	79,28
1,30	24,68	74,02	2,30	24,43	73,27	3,50	24,12	72,38	1,85	14,72	83,43	1,85	14,72	83,43	1,85	14,72	83,43	1,85	14,72	83,43	1,85	14,72	83,43	1,85	14,72	83,43	1,85	14,72	83,43
2,30	19,54	78,16	3,70	19,26	77,04	5,90	18,82	75,28	3,95	9,61	86,44	3,95	9,61	86,44	3,95	9,61	86,44	3,95	9,61	86,44	3,95	9,61	86,44	3,95	9,61	86,44	3,95	9,61	86,44
4,00	14,40	81,60	7,00	13,95	79,05	12,90	13,06	74,04	7,20	5,57	87,23	7,20	5,57	87,23	7,20	5,57	87,23	7,20	5,57	87,23	7,20	5,57	87,23	7,20	5,57	87,23	7,20	5,57	87,23
5,80	11,30	82,90	11,40	10,63	77,97	24,30	9,08	66,62	8,10	4,59	87,31	8,10	4,59	87,31	8,10	4,59	87,31	8,10	4,59	87,31	8,10	4,59	87,31	8,10	4,59	87,31	8,10	4,59	87,31
9,70	9,03	81,27	18,30	8,17	73,53	43,68	7,68	56,32	11,40	3,10	85,50	11,40	3,10	85,50	11,40	3,10	85,50	11,40	3,10	85,50	11,40	3,10	85,50	11,40	3,10	85,50	11,40	3,10	85,50
11,50	7,52	80,98	24,30	6,43	69,27	52,00	5,76	42,24	16,70	1,67	81,63	16,70	1,67	81,63	16,70	1,67	81,63	16,70	1,67	81,63	16,70	1,67	81,63	16,70	1,67	81,63	16,70	1,67	81,63
15,80	5,89	78,31	39,00	5,19	55,81	68,50	3,15	28,35	31,50	0,00	68,50	31,50	0,00	68,50	31,50	0,00	68,50	31,50	0,00	68,50	31,50	0,00	68,50	31,50	0,00	68,50	31,50	0,00	68,50
50,20	3,49	46,31	49,50	5,05	45,45	74,80	2,14	23,06	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke
57,00	3,55	39,45	57,80	4,22	37,98	83,30	1,17	15,53	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	
62,50	2,63	34,87	65,00	2,98	32,02	88,00	0,72	11,28	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	binäre Mischungslücke	
70,00	1,80	28,20	72,30	1,93	25,77	93,86	0,43	5,77	45,10	0,00	54,90	45,10	0,00	54,90	45,10	0,00	54,90	45,10	0,00	54,90	45,10	0,00	54,90	45,10	0,00	54,90	45,10	0,00	54,90
77,50	1,13	21,37	76,80	1,39	21,81	97,40	0,26	2,34	64,00	0,72	35,28	64,00	0,72	35,28	64,00	0,72	35,28	64,00	0,72	35,28	64,00	0,72	35,28	64,00	0,72	35,28	64,00	0,72	35,28
87,00	0,46	12,54	85,40	0,73	13,87	99,00	0,20	0,80	99,40	0,02	0,58	99,40	0,02	0,58	99,40	0,02	0,58	99,40	0,02	0,58	99,40	0,02	0,58	99,40	0,02	0,58	99,40	0,02	0,58
98,50	0,05	1,45	97,80	0,13	2,07	99,00	0,20	0,80	99,88	0,02	0,10	99,88	0,02	0,10	99,88	0,02	0,10	99,88	0,02	0,10	99,88	0,02	0,10	99,88	0,02	0,10	99,88	0,02	0,10
99,85	0,03	0,12	99,50	0,09	0,36	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	keine binären Mischungslücken	

meiden lassen, da das Dimethylformamid tropfenweise zugegeben werden mußte. Es wäre also möglich, daß das eingetropfte Dimethylformamid hierbei hygroskopisch gesättigt werden konnte.

Tabelle 3

Konoden der ternären Grenzflächen A, B und D des quaternären Systems Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser bei 20°C (Angaben über Konzentrationen in Gew.-%)

Grenzfläche A: Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid

Benzol	Einwaage		Raffinatphase			Extraktphase		
	n-Heptan	DMF	Benzol	n-Heptan	DMF	Benzol	n-Heptan	DMF
20,0	39,9	40,1	18,9	69,0	12,1	20,9	19,1	60,0
3,0	50,0	47,0	2,7	92,2	5,1	3,2	10,5	86,3
3,0	50,0	47,0	2,6	92,3	5,1	3,3	10,6	86,1
3,0	50,0	47,0	2,8	92,2	5,0	3,1	10,0	86,7
0,0	50,1	49,9	0,0	95,1	4,9	0,0	8,9	91,4
0,0	50,1	49,9	0,0	95,3	4,7	0,0	9,4	90,6
0,0	50,0	50,0	0,0	95,3	4,7	0,0	9,4	90,6
0,0	70,0	30,0	0,0	95,6	4,4	0,0	9,3	90,7

Grenzfläche B: Benzol—Wasser—Dimethylformamid

(Die Einwaagen von R., Cr. u. Sch.¹⁵) sind nicht bekannt)

Benzol	Wasser	DMF	Benzol	Wasser	DMF	Benzol	Wasser	DMF
	nicht bekannt		96,9	0,2	2,9	1,0	66,8	32,2
	nicht bekannt		92,4	0,3	7,3	2,2	51,7	46,1
78,5	8,1	13,4	92,6	0,5	6,9	3,2	50,2	46,6
40,0	30,0	30,0	91,5	0,9	7,6	1,6	51,0	47,4
	nicht bekannt		85,6	0,8	13,6	4,5	40,9	54,6
	nicht bekannt		78,7	1,5	19,8	7,6	33,1	59,3
65,3	5,2	29,5	72,7	2,3	25,0	9,3	30,3	60,4
	nicht bekannt		71,3	2,5	26,2	11,5	27,6	60,9
50,0	10,0	40,0	68,1	3,4	28,5	13,2	25,5	61,3
	nicht bekannt		64,7	3,8	31,5	16,0	23,5	60,5
25,0	20,0	55,0	62,5	5,1	32,4	15,3	23,7	61,0
	nicht bekannt		59,4	5,0	35,6	19,5	21,0	59,5
	nicht bekannt		48,0	8,3	43,6	28,8	16,0	55,2

Grenzfläche D: n-Heptan—Wasser—Dimethylformamid

n-Heptan	Wasser	DMF	n-Heptan	Wasser	DMF	n-Heptan	Wasser	DMF
59,8	9,0	37,2	97,80	0,01	2,19	2,0	7,8	90,2

Grenzfläche B: Benzol—Wasser—Dimethylformamid

Dieses System wurde bereits durch RÖTHLIN, CRÜTZEN und SCHULTZE bearbeitet¹⁵⁾. Wir haben dieses System nachgemessen, um unsere eigenen Untersuchungen und Analysenmethoden daran zu überprüfen.

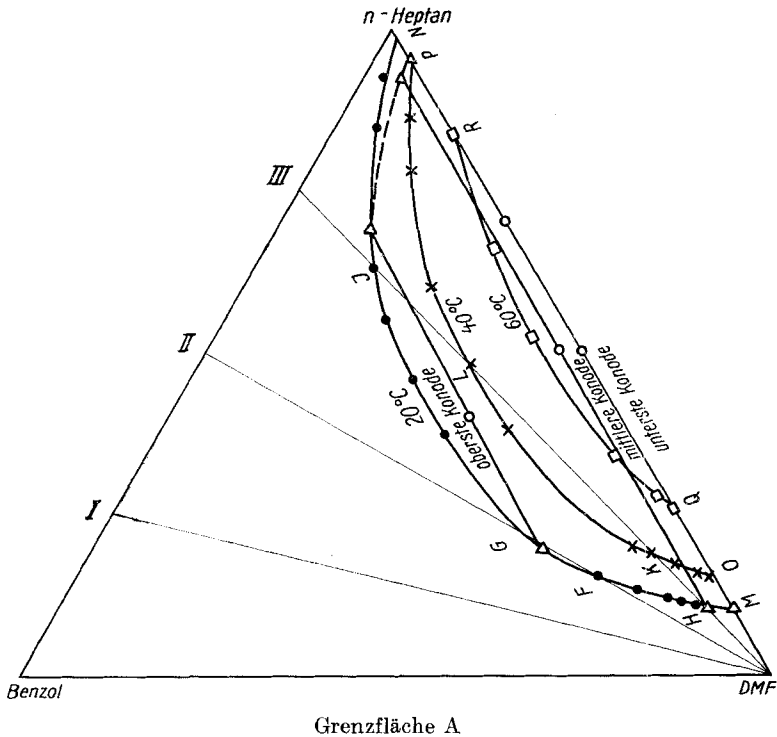


Abb. 1. Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid (DMF). Binodalkurven bei 20, 40, 60°C, Konoden bei 20°C.

- Einwaagepunkte; △ Konodenpunkte 20°C; ... Binodalkurve 20°C (MHFGJN);
 × Binodalkurve 40°C (OKLP); □ Binodalkurve 60°C (QIR); I Linie Benzol/Hept.: 75/25
 II Linie Benzol/Hept.: 50/50; III Linie Benzol/Hept.: 25/75

RÖTHLIN, CRÜTZEN und SCHULTZE haben mit einem Dimethylformamid gearbeitet, das durch azeotrope Destillation mit Benzol gereinigt wurde. Die von uns erzielten Ergebnisse stimmen mit denen von RÖTHLIN, CRÜTZEN und SCHULTZE aber gut überein. In Abb. 2 sind die Binodalkurven deshalb auf Grund der eigenen Meßwerte gezeichnet. Die in Abb. 3 gezeigten Konoden für 20°C beruhen teilweise auf eigenen Messungen; teilweise sind sie der genannten Arbeit¹⁵⁾ entnommen. Die Markierungspunkte der Binodalkurve in Abb. 3 sind ebenfalls teils eigene, teils aus genannter Arbeit entnommene.

Grenzfläche C: Benzol—n-Heptan—Wasser

Dieses System hat zwei ganz schmale homogene Gebiete. Das eine Gebiet ist fast auf die das unbegrenzt mischbare binäre System n-Heptan—Benzol darstellende Seitenlinie beschränkt. Schon Zugaben von nur hundertstel Prozenten der dritten Komponente Wasser verursachen die Trübungen der Grenzkurve.

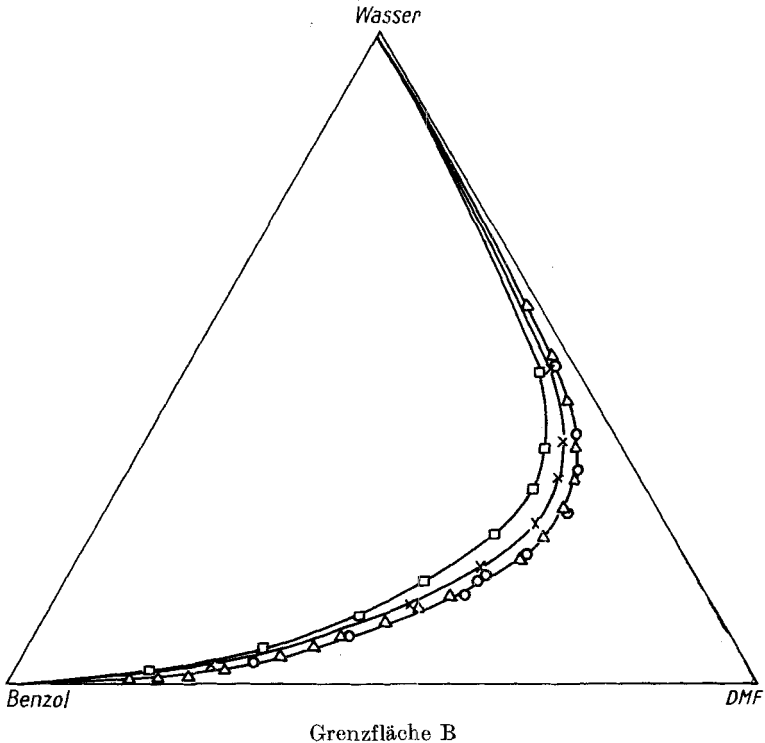


Abb. 2. Benzol—Wasser—Dimethylformamid (DMF). Binodalkurven bei 20, 40, 60 °C.

□ Kurve für 60 °C; × Kurve für 40 °C; ○ Kurve für 20 °C R., CR. u. SCH.¹⁵⁾; △ Kurve für 20 °C eigene Meßpunkte

Das zweite homogene Gebiet bildet einen kleinen nahezu punktförmigen Raum an der Ecke des GIBBSschen Dreiecks, die 100% Wasser entspricht. Die für die Grenzfläche C in der Tab. 1 angegebenen Punkte sind in der Hauptsache der Literatur entnommen¹⁹⁾.

Grenzfläche D: n-Heptan—Wasser—Dimethylformamid

In diesem System weist bereits das binäre Gemisch n-Heptan—Dimethylformamid innerhalb des ausgemessenen Temperaturbereiches eine grö-

ßere Mischungslücke auf. Abb. 4 zeigt eine bei 20 °C für das System ausgemessene Konode.

Quaternäre Systeme mit konstanten Mischungsverhältnissen der Kohlenwasserstoffe im Ausgangsgemisch

Die Grenzfläche B und die Grenzfläche D stellen Systeme mit reinen Kohlenwasserstoffen dar (Aromat oder Nichtaromat). Im Koordinatentetraeder bilden sie zwei auf der Grundfläche A stehende Seitenflächen. Sie haben die Seite, die Dimethylformamid – Wasser entspricht, gemeinsam.

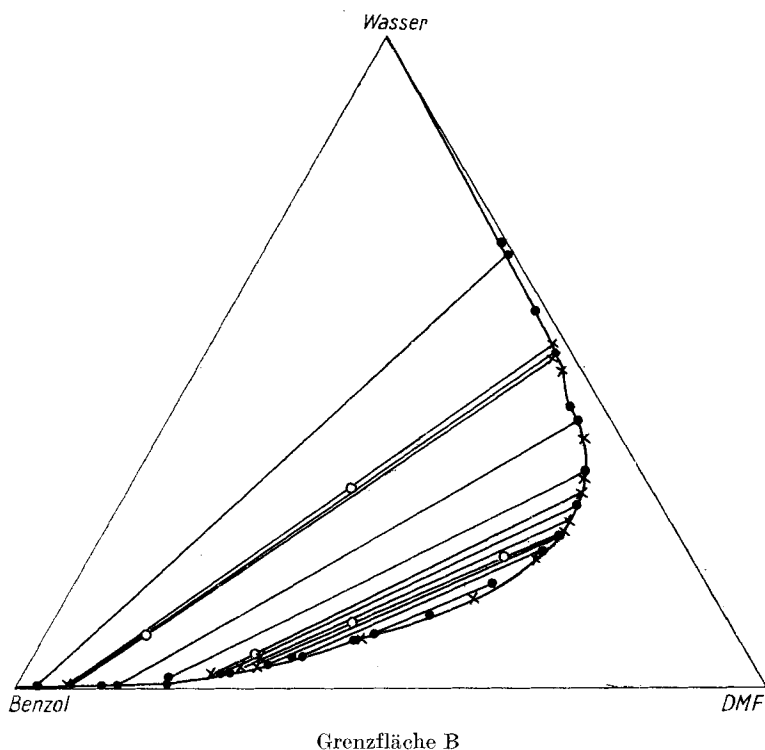


Abb. 3. Benzol–Wasser–Dimethylformamid (DMF). Binodalkurve und Konoden bei 20 °C.

○ Einwaagepunkte; × eigene Werte; ● Werte v. R., Cz. u. Sch.¹³⁾

In ähnlicher Weise stehen alle Flächen, die quaternäre Systeme mit konstantem Mischungsverhältnis Aromat zu Nichtaromat (Benzol zu n-Heptan) darstellen, auf der Grundfläche A. Diese Flächen sind keine gleichseitigen, sondern nur gleichschenklige Dreiecke. Sie bilden mit der Grundfläche A andere Winkel als die Grenzseitenflächen B und D. Bei den drei ausgemes-

senen Flächen dieser Art ist das Verhältnis Aromat zu Nichtaromat 75:25, 50:50 und 25:75. In Abb. 1 sind die Linien, mit denen diese Flächen auf die Grundfläche A auftreffen, mit I, II und III bezeichnet.

Linie I verbindet nur Punkte des homogenen Gebietes. Die Linien II und III schneiden stellenweise das heterogene Gebiet. Die Strecken FG, HJ und MN (Abb. 1, Abb. 6) stellen Mischungslücken bei 20 °C, die Strecken KL

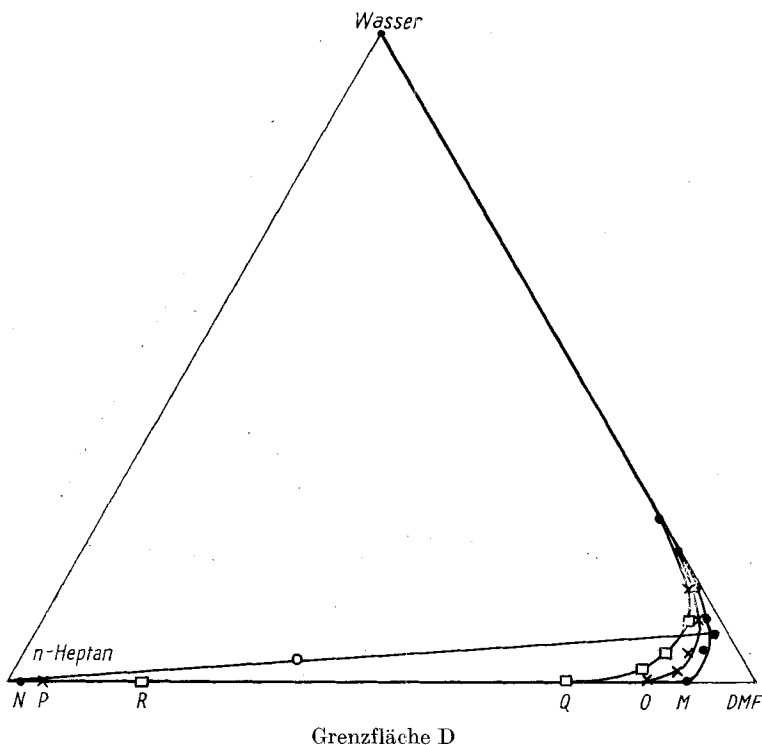


Abb. 4. n-Heptan—Wasser—Dimethylformamid (DMF). Binodalkurven.

- Kurve bei 60 °C; × Kurve bei 40 °C; ... Kurve bei 20 °C; RQ Mischungslücke bei 60 °C; PO Mischungslücke bei 40 °C; NM Mischungslücke bei 20 °C; ●-○-● Konode

und OP (nur Abb. 1) solche bei 40 °C und die Strecke QR bei 60 °C dar. (Die Punkte H und P liegen zufälligerweise sehr nahe bei zwei Konodenendpunkten.)

In Abb. 5 sind die für 20 °C gültigen Binodalkurven dieser fünf Systeme des Typs „Kohlenwasserstoff (bzw. Kohlenwasserstoffgemisch)—Wasser—Dimethylformamid“ eingezeichnet. Die Abb. 5 stellt eine Art Kreisprojektion dieser Binodalkurven aus dem Raum des Tetraeders auf die Seitengrenzfläche B dar. Diese Binodalkurven stellen im Raum des Koordinatentetra-

eders einzelne auf einer Fläche verlaufende Linien dar. Diese Fläche kann als „Binodalfäche“ bezeichnet werden. Sie ergibt sich durch Interpolationen zwischen diesen fünf auf Messungen beruhenden Linien. Durch sie wird der

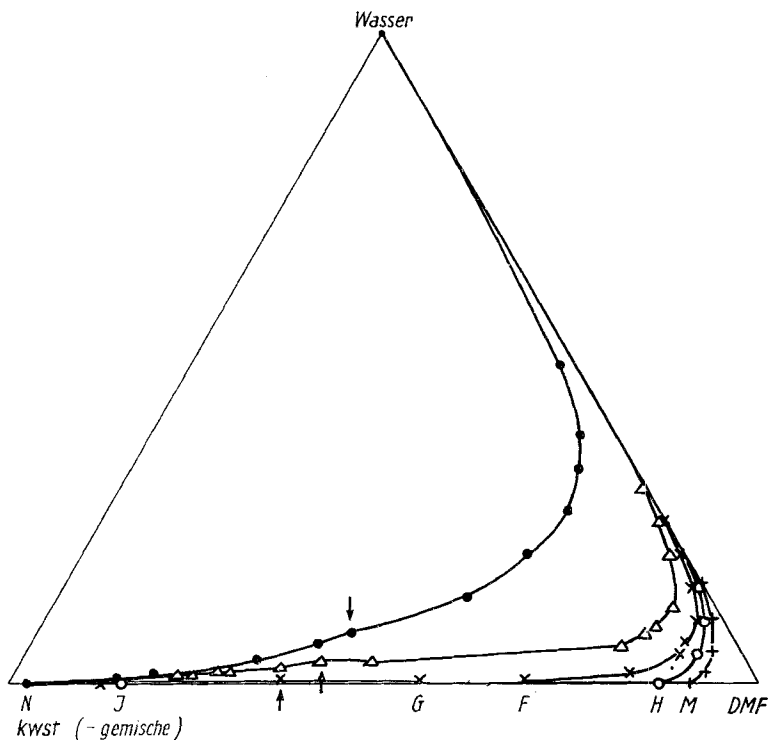


Abb. 5. Kombination der Binodalkurven KWSt-Gemisch—Wasser—Dimethylformamid [DMF] (kreisförmige Projektion durch Drehung der Einzelflächen um Seite Wasser—DMF als Achse).

● 100% Benzol im KWSt-Gemisch; △ 75% Benzol im KWSt-Gemisch; × 50% Benzol im KWSt-Gemisch; ○ 25% Benzol im KWSt-Gemisch; + 0% Benzol im KWSt-Gemisch

Raum des Tetraeders in ein homogenes und ein heterogenes Gebiet aufgeteilt. Die Endpunkte aller in dem quaternären System denkbaren Konoden liegen auf dieser Binodalfäche.

Zur weiteren Erläuterung der Abb. 5 sei darauf hingewiesen, daß die Strecken

MN die Mischungslücke des Systems mit reinem n-Heptan,

HJ die Mischungslücke des Systems mit dem Kohlenwasserstoffgemisch mit 25% Benzol,

FG die Mischungslücke des Systems mit dem Gemisch mit 50% Benzol,

darstellen. (Vgl. hiermit die gleichen Abschnitte der Abb. 1.) Die in Abb. 5 eingezeichneten Pfeile deuten auf leichte Einbuchtungen in den Binodalcurven hin, wie sie sich aus den Werten der Tab. 1 und 2, die auf Trübungspunktbestimmungen beruhen, für alle fünf Systeme ergeben haben. In dem vollständigen räumlichen Darstellungssystem ergibt sich daraus eine kleine Rinne in der Binodalfläche, die sich von der Seitengrenzfläche D in Richtung zur Seitengrenzfläche B etwas vertieft. Die Tiefe dieser Rinne beträgt allerdings nur einige Zehntel Prozent.

Der heterogene Raum füllt fast den ganzen Tetraederraum aus. Er liegt fest an den Grenzflächen C und D an. Auch ein großer Teil der Grenzfläche B gehört dazu. Die Grundfläche A berührt er auf einer kleinen Fläche an der Seite, die das binäre System DMF—n-Heptan darstellt und dehnt sich dann ganz dicht über dieser Fläche nach der Seite des binären Systems Benzol—n-Heptan hin aus.

In der Nähe der Dimethylformamid-Ecke wölbt er sich nach oben und begrenzt dort ein größeres homogenes Gebiet, das in einem ganz schmalen Streifen längs der Kante des binären Systems DMF—Wasser bis zur Spitze (der 100% Wasser-Ecke) des Tetraeders reicht. Die erwähnte schmale Rinne verläuft unten an dem der Seitengrenzfläche C zugewendeten Teil des heterogenen Raumes. In der perspektivischen Abb. 6 wird versucht, diese Verhältnisse anschaulich zu machen.

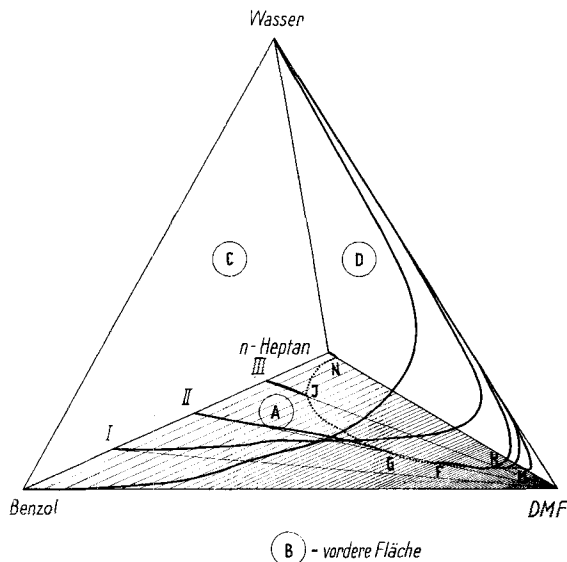


Abb. 6. Perspektivische Darstellung des Koordinatentetraeders

Quaternäre Systeme mit konstantem Wassergehalt im Dimethylformamid

Durch das Ausmessen von Systemen mit verschiedenen jeweils konstanten Gewichtsverhältnissen zwischen Dimethylformamid und Wasser wurden noch anders gerichtete Schnitte durch den von der Binodalfläche umschlossenen Raum gelegt, als sie die bisher beschriebenen Flächen darstellen. Diese Schnitte ergeben sich aus Systemen, deren Koordinatendreiecke die Linie

für das binäre System Benzol—*n*-Heptan als gemeinsame Grundlinie haben und deren Spitzen sich an verschiedenen Stellen der Linie für das binäre System Dimethylformamid—Wasser befinden.

Von dieser Systemart liegen folgende Werte vor:

1. Die Fläche mit 86proz. Dimethylformamid

Die Werte für die Binodalkurven auf dieser Fläche für 20, 40 und 60 °C sind in der Tab. 4 enthalten. In Abb. 7 werden diese Kurven im GIBBSSchen Dreiecks-Koordinatensystem gezeigt. Das Gemisch Dimethylformamid—Wasser wird dort als nur eine Komponente den beiden Kohlenwasserstoffkomponenten gegenübergestellt, so daß diese Abb. ein pseudoternäres System darstellt. Es sind zwei nicht vollständig ineinander mischbare pseudo-

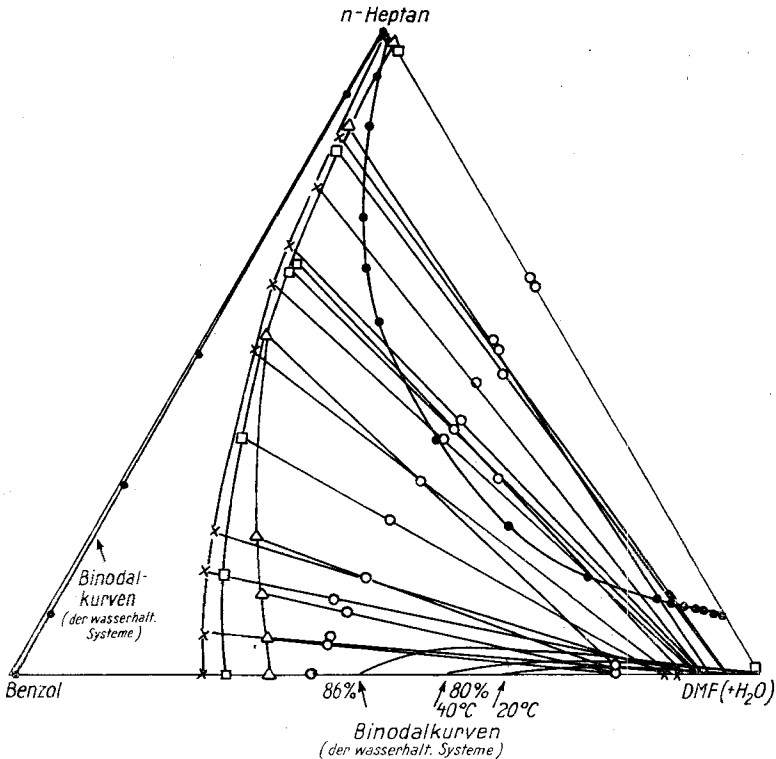


Abb. 7. Projektionen quaternärer Konoden des Systems Benzol—*n*-Heptan—Dimethylformamid—Wasser. (Extraktionsmittelgemisch DMF + H₂O als eine Komponente.)

● Binodalkurve des Systems mit 100proz. DMF bei 20 °C; △ Endpunkte von Konoden mit 86proz. DMF bei 20 °C; × Endpunkte von Konoden mit 80proz. DMF bei 20 °C; □ Endpunkte von Konoden mit 80proz. DMF bei 40 °C; ○ Einwaagepunkte der Konoden

Tabelle 4. Binodalkurvenwerte bei 20,40,60°C des quaternären Systems
Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser
C. Flächen innerhalb des Koordinatentetraeders. Konstantes Verhältnis
zwischen Wasser und Dimethylformamid (Angaben in Gew.-%)
I. Mit 86proz. Dimethylformamid

Benzol	bei 20°C			bei 40°C				bei 60°C			
	n-Hept.	DMF	H ₂ O	Benzol	n-Hept.	DMF	H ₂ O	Benzol	n-Hept.	DMF	H ₂ O
0,00	1,00	85,14	13,86	0,00	1,55	84,66	13,79	0,00	2,40	83,94	13,66
1,05	1,05	84,20	13,70	1,80	1,80	82,91	13,49	2,75	2,75	81,28	13,22
2,66	1,14	82,74	13,46	4,48	1,92	80,50	13,10	7,70	3,30	76,55	12,45
3,30	1,10	82,22	13,38	6,00	2,00	79,12	12,88	10,87	3,63	73,54	11,96
3,85	1,15	81,70	13,30	6,93	2,07	78,26	12,74	14,17	4,23	70,10	11,40
4,96	1,24	80,67	13,13	9,28	2,32	76,03	12,37	41,76	10,44	41,11	6,69
7,99	1,41	77,92	12,68	18,70	3,30	68,09	10,91	49,30	8,70	37,12	5,88
9,74	1,46	76,38	12,42	27,54	4,86	58,13	9,49	53,58	6,62	34,23	5,57
29,01	3,59	57,96	9,44	40,63	7,17	44,89	7,31	54,54	6,06	33,88	5,52
40,50	4,50	47,30	7,70	46,10	5,70	41,46	6,74	60,00	0,00	29,24	4,76
53,40	0,00	40,08	6,52	47,25	5,25	40,85	6,65				
				59,40	0,00	34,92	5,68				
Mischungslücken Benzol/Extraktionsmittelgemisch											
99,58	0,00	0,36	0,06	98,90	0,00	0,95	0,15	97,70	0,00	1,98	0,32
69,88	29,95	0,15	0,02	69,62	29,84	0,46	0,08	68,98	29,57	1,25	0,20
49,93	49,93	0,12	0,02	49,81	49,81	0,33	0,05	49,50	49,50	0,87	0,14
0,00	99,93	0,06	0,01	0,00	99,68	0,28	0,04	0,00	99,10	0,77	0,13
Mischungslücken n-Heptan/Extraktionsmittelgemisch											

II. Mit 80proz. Dimethylformamid

0,00	0,34	79,73	19,93	0,00	0,65	79,48	19,87	0,00	1,15	79,08	19,77
0,21	0,49	79,44	19,86	0,35	0,83	79,06	19,76	0,59	1,38	78,42	19,61
0,95	0,40	78,92	19,73	0,79	0,79	78,74	19,68	1,35	1,35	77,84	19,46
2,04	0,51	77,96	19,49	1,32	0,88	78,24	19,56	2,32	1,49	77,02	19,26
4,32	0,48	76,16	19,04	2,00	0,85	77,72	19,43	3,50	1,50	76,00	19,00
5,32	0,58	75,36	18,84	3,59	0,89	76,41	19,10	6,60	1,65	73,40	18,35
13,00	1,05	67,74	17,19	10,26	1,14	70,88	17,72	28,44	3,16	54,72	13,68
19,00	1,00	64,00	16,00	23,33	1,89	59,90	14,98	39,96	3,24	45,44	11,36
23,56	1,24	60,16	15,04	33,72	1,78	51,60	12,90	42,94	2,26	39,84	10,96
35,00	0,00	52,00	13,00	42,00	0,00	46,40	11,60	48,40	0,00	41,28	10,32
Mischungslücken Benzol/Extraktionsmittelgemisch											
99,73	0,00	0,22	0,05	99,43	0,00	0,46	0,11	98,70	0,00	1,04	0,26
89,88	9,99	0,10	0,03	89,61	9,96	0,34	0,09	89,06	9,90	0,83	0,21
69,94	29,98	0,60	0,02	69,76	29,89	0,28	0,07	69,39	29,74	0,70	0,17
49,99	49,99	0,016	0,004	49,88	49,88	0,19	0,05	49,64	49,64	0,60	0,14
30,00	70,00	0,00	0,000	29,97	69,92	0,09	0,02	29,82	69,59	0,47	0,12
10,00	90,00	0,00	0,000	9,99	89,96	0,04	0,01	9,95	89,59	0,37	0,09
0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	99,85	0,12	0,03
Mischungslücken n-Heptan/Extraktionsmittelgemisch											

binäre Systeme vorhanden. Deshalb ergeben sich sogenannte offene, d. h. in zwei Teile zerfallende Binodalkurven.

In Abb. 7 sind außerdem eine Anzahl Konoden, die bei 20 °C ausgemessen wurden, eingezeichnet. Es fällt auf, daß sowohl die Raffinat- wie die Extraktphasenpunkte dieser Konoden nicht auf den für 20 °C eingezeichneten Binodalkurventeilen liegen. Der Grund für diese Erscheinung liegt darin, daß die Phasenpunkte (Konodenendpunkte) nicht in der Ebene des Schnittes durch den Tetraeder liegen, der in Abb. 7 dargestellt wird. Das ergibt sich daraus, daß in den Phasenpunkten das Verhältnis zwischen Wasser und Dimethylformamid ein anderes ist, als in den Gemischen, für die die in Abb. 7 gezeigten Binodalkurven gelten. Die Linien, welche die eingezeichneten Konodenendpunkte verbinden, stellen wie auch diese Konodenendpunkte selbst Projektionen der auf der Binodalfläche innerhalb des Tetraeders verlaufenden Verbindungslinie der dort liegenden Phasenpunkte dar. Es ist wahrscheinlich, daß auch solche Linien nicht in einer Ebene verlaufen.

Die Werte dieser Konoden sind in Teil I der Tab. 5 enthalten.

2. Die Fläche mit 80proz. Dimethylformamid

Als zweites wasserhaltiges System wurde eines mit 80proz. Dimethylformamid ausgemessen. Die Binodalkurvenwerte für 20, 40 und 60 °C dieses Systems sind ebenfalls in Tab. 4 enthalten und die Daten einiger Konoden für 20 °C und 40 °C in der Tab. 5. Die Binodalkurven selbst für die genannten Temperaturen, die Konodenendpunkte und deren Verbindungslinien sind auch in Abb. 7 eingezeichnet. Aus dieser Abbildung, in die zum Vergleich auch noch die Verbindungslinie der für das wasserfreie System ausgemessenen Konoden eingetragen ist, kann der Einfluß der verschiedenen Wasserzusätze abgeschätzt werden. Um eine solche Abschätzung möglich zu machen, mußte allerdings das Verhältnis zwischen dem Kohlenwasserstoffgemisch und dem Extraktionsmittel möglichst konstant gehalten werden. Es wurde dazu das Verhältnis 60:40 gewählt. Aus den Werten des Teiles II der Tab. 5 ist ersichtlich, daß die Raffinatphasenpunkte nahe der Grundfläche, die meisten Extraktphasenpunkte auf oder sehr nahe der Fläche der Binodalkurve liegen. Einige Extraktphasenpunkte von Ausgangsmischungen, die viel Benzol enthalten, liegen oberhalb dieser Binodalkurven.

In Tab. 5 sind auch die relativen Wassergehalte im Extraktionsmittelgemisch (Gew.-% Wasser im Gemisch Dimethylformamid + H₂O) angegeben, da die Verschiebung der Verbindungslinie der Phasenpunkte gegenüber der Binodalkurve (Abb. 7) durch diese bedingt ist.

(Im Teil III der Tab. 5 ist eine Konode mit 50,8% Extraktionsmittelanteil in der Einwaage aufgeführt. Sie zeigt gegenüber einer ähnlichen mit nur 40,0% Extraktionsmittelanteil erhebliche Abweichungen in den Endpunktwerten.)

Tabelle 5

Konodenwerte des quaternären Systems Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser

(Zahlenangaben in Gew.-%)

I. Mit 86proz. Dimethylformamid bei 20°C

Einwaage				Raffinatphase				Extraktphase				rel. H ₂ O im E-Mittelgem. ²⁰⁾	
Benzol	n-Hept.	DMF	H ₂ O	Benzol	n-Hept.	DMF	H ₂ O	Benzol	n-Hept.	DMF	H ₂ O	R-Phase	E-Phase
60,00	0,0	34,4	5,6	65,3	0,0	31,0	3,7	15,0	0,0	61,1	23,9	10,6	28,3
55,1	4,9	34,4	5,6	62,5	5,9	28,8	2,8	17,7	0,4	61,1	20,8	8,7	25,4
50,1	9,9	34,4	5,6	60,2	12,6	25,3	1,9	19,0	0,8	62,3	17,9	7,1	22,3
45,0	15,0	34,4	5,6	56,5	21,5	20,8	1,2	19,6	1,1	64,1	15,2	5,3	19,1
30,0	30,0	34,4	5,6	39,5	52,5	7,8	0,1	18,5	1,7	67,3	12,5	2,2	15,6
10,0	51,2	33,4	5,4	12,4	84,7	2,9	0,03	6,4	1,1	79,0	13,5	1,1	14,6
0,0	61,0	33,5	5,5	0,0	98,1	1,9	0,01	0,0	1,0	84,3	14,7	0,3	14,9

II. Mit 80proz. Dimethylformamid bei 20°C

60,0	0,0	32,0	8,0	74,1	0,0	23,9	2,0	9,2	0,0	60,5	30,3	7,5	33,4
55,0	5,0	32,0	8,0	70,6	6,5	21,3	1,6	10,1	0,1	62,8	27,0	6,9	29,9
51,1	11,8	29,7	7,4	66,3	16,1	16,9	0,7	9,4	0,2	64,0	26,4	3,7	29,1
45,1	15,0	31,9	8,0	61,6	22,0	15,7	0,7	12,6	0,4	64,6	22,4	4,6	25,0
37,6	23,9	30,8	7,7	51,5	37,2	10,4	0,9	12,7	0,5	66,4	20,3	3,0	28,0
30,1	30,0	31,9	8,0	42,3	50,0	7,5	0,2	11,3	0,6	68,4	19,7	3,1	22,3
24,1	36,6	31,4	7,9	34,8	60,5	4,0	0,2	8,8	0,6	71,2	19,4	4,3	21,5
20,4	39,2	32,3	8,1	29,1	66,3	4,5	0,1	7,9	0,6	71,5	20,0	1,4	21,8
15,1	45,0	31,9	8,0	21,3	75,4	3,3	0,04	6,3	0,6	73,6	19,5	0,9	20,9
10,0	50,1	31,9	8,0	14,1	83,5	2,4	0,1	4,4	0,5	75,3	19,8	3,2	20,8
0,0	60,1	31,9	8,0	0,0	98,3	1,6	0,1	0,0	0,8	78,9	20,3	4,9	20,5

III. Mit 80proz. Dimethylformamid bei 40°C

60,0	0,0	32,0	8,0	71,5	0,0	25,6	2,9	10,7	0,0	58,2	31,1	10,2	35,0
51,1	11,8	29,6	7,5	63,7	15,4	19,5	1,4	13,8	0,6	59,0	26,6	6,7	30,7
37,6	23,9	30,8	7,7	50,6	36,7	12,4	0,3	13,2	0,7	64,3	21,8	2,2	28,6
22,0	38,0	32,0	8,0	31,6	62,9	5,3	0,2	8,4	0,7	70,8	20,1	2,7	23,1
20,0	30,2	39,8	10,0	30,6	63,2	6,0	0,2	10,2	0,9	69,9	19,0	2,6	24,1
11,0	46,5	34,0	8,5	16,0	81,1	2,8	0,05	4,0	0,6	77,6	17,8	1,8	18,7
0,0	60,0	32,0	8,0	0,0	97,9	2,0	0,04	0,0	0,4	78,9	20,7	2,0	20,8

²⁰⁾ Die Werte für den Wassergehalt im Extraktionsmittelgemisch (rel. H₂O) sind nicht aus den anderen auf Zehntel Prozente gekürzten Tabellenwerten errechnet, sondern aus den ursprünglich auf Hundertstel Prozent bestimmten Werten.

Aus Abb. 7 ergibt sich, daß das System ohne Wasser nur ein schmales bogenförmiges heterogenes Gebiet bildet, das sich an das des binären Systems n-Heptan—Dimethylformamid anschließt. Schon bei sehr geringen Wasserzugaben vergrößert sich das heterogene Gebiet fast über das ganze Koordinatendreieck (siehe Abb. 6), wobei sich die Binodalkurve schon sehr bald in zwei Äste aufspaltet und zur offenen Binodalkurve wird. An einer Seite grenzen die Äste in jedem der gezeigten wasserhaltigen Systeme nur ein ganz schmales homogenes Gebiet längs der Seite Benzol—n-Heptan ab. Am rechten Teil der Seite Benzol—E-Mittelgemisch (DMF + H₂O) grenzen die anderen Äste der Binodalkurven andere etwas breitere unregelmäßig gestaltete homogene Gebiete ab, von denen das für das System mit dem geringsten Wassergehalt am größten ist. Von den beiden anderen ergibt das für die höhere Temperatur ausgemessene das größere homogene Gebiet.

Die Projektionen der Endpunkte der mit den konstanten relativen Wassergehalten eingewogenen Konoden liegen durchweg nicht auf den für die konstanten relativen Wassergehalte ausgemessenen Binodalkurven der Abb. 7. Die Projektionen der Extraktphasenpunkte liegen außerhalb, die der Raffinatphasenpunkte innerhalb der Binodalkurven.

Die durch die projizierten Endphasenpunkte gezogenen Kurven der einzelnen Systeme ergeben homogene Gebiete, die sich, bedingt durch Temperatur und Wassergehalt, im gleichen Sinn voneinander unterscheiden, wie die durch die Binodalkurven abgegrenzten Gebiete.

Im Raum des Tetraeders (Abb. 6) liegen die wirklichen Raffinatphasenpunkte links auf der sich ganz flach über der Grundfläche A hinziehenden Binodalfläche und die wirklichen Extraktphasenpunkte rechts am unteren Teil der dort nach oben strebenden Binodalfläche.

Konodengesetze in quaternären Systemen

Ein wesentliches Gesetz für Konoden besagt, daß alle Ausgangsmischungen (Einwaagen), die irgendeinem auf ein und derselben Konode liegendem Punkt entsprechen, in Phasen der gleichen zwei Zusammensetzungen zerfallen, wie sie die Endpunkte dieser Konode bezeichnen. Bei einem Dreikomponentensystem können daher solche Einwaagepunkte ohne weiteres aus der im GIBBSschen Dreieck eingezeichneten Linie entnommen werden. Bei den Projektionen von Konoden quaternärer Systeme, wie sie in Abb. 7 gezeigt werden, ist dies nicht so unmittelbar möglich, da die Zusammensetzungen zweier Komponenten (hier Dimethylformamid und Wasser) im Rahmen ihres Summenbetrages variiert sein können.

In Tab. 6 und Abb. 8 sind nun eine Anzahl Konoden zusammengestellt, die zur Erläuterung der bei quaternären Systemen vorliegenden Verhältnisse dienen sollen.

Tab. 6 enthält vier Gruppen von Variationen.

Bei Gruppe 1 entspricht Konode 1 einer der Konoden aus Abb. 7. Sie ist also mit 20% relativem Wassergehalt und etwa 40% Gesamtextraktionsmittelgemisch eingewogen. Die Konoden 1.1 bis 1.4 sind unter Beibehaltung des relativen Wassergehaltes mit verschiedenen Anteilen Extraktions-

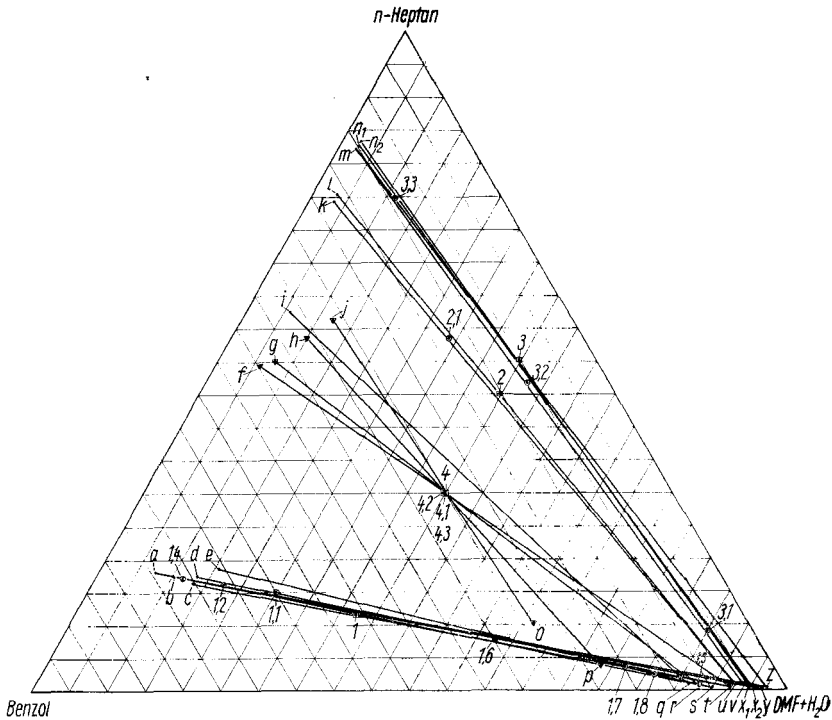


Abb. 8. System Benzol—n-Heptan—DMF—Wasser. Konodenvergleiche gemäß Tab. 6

mittelgemisch eingewogen worden. Diese Einwaagepunkte liegen nahezu auf einer geraden Linie. Die Phasenpunkte der Einwaagen, die einen geringeren Extraktionsmittelanteil haben (1.1; 1.2; 1.4 mit den Phasenpunkten d, b, a; t, y, z) (Einwaagepunkt 1.2 fällt auf den Raffinatphasenpunkt von 1), liegen weiter von der Einwaage 1 entfernt, als deren eigene Phasenpunkte. Sie liegen aber nahezu auf den Verlängerungen der Konode 1. Bei genauer Betrachtung wird allerdings eine leichte Verdrehung der Konoden entgegen dem Uhrzeigersinn bemerkbar. Bei der Einwaage mit sehr großem Extraktionsmittelanteil (Konode 1.3) wird eine sehr starke Verdrehung der Konodenrichtung im umgekehrten Sinne sichtbar. Beide Phasenpunkte dieser Konode liegen seitlich von Konode 1 (i; z).

Tabelle 6
Konoden für das quaternäre System Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser bei 20°C
Variationen hinsichtlich Extraktionsmittelanteil oder Wassergehalt
(Angaben in Gew.-%)

Nr.	Einwaage			Wasser ²⁰			Raffinatphase			Wasser ²⁰			Extraktphase				
	Benzol	Hept.	DMF	abs.	rel.	Bez.	Benzol	Hept.	DMF	abs.	rel.	Bez.	Benzol	Hept.	DMF	abs.	rel.
1	51,1	11,8	29,7	7,4	20,0	1,2	66,3	16,1	16,9	0,7	3,7	s	9,4	-0,2	64,0	26,4	29,1
1.1	60,0	15,0	20,0	5,0	20,0	d	69,1	17,6	12,6	0,6	4,8	t	7,8	0,1	61,6	30,5	33,2
1.2	66,0	16,0	14,4	3,6	20,0	b	72,2	17,5	9,9	0,4	3,5	y	3,1	0,0	59,6	37,3	38,5
1.3	13,0	2,0	68,0	17,0	20,0	i	36,5	57,8	5,6	0,1	2,1	q	12,6	0,8	69,3	17,3	20,0
1.4	71,1	17,1	9,4	2,4	20,0	a	74,3	18,0	7,4	0,3	3,9	z	2,7	0,0	55,7	41,6	42,8
1.5	16,2	2,4	55,0	26,4	32,4	c	70,2	16,6	12,6	0,7	5,0	t	7,5	0,1	61,5	31,0	33,5
1.6	34,9	7,9	40,0	17,3	30,2	d	69,1	17,5	12,7	0,6	4,9	t	7,5	0,1	61,5	30,9	33,4
1.7	19,8	3,4	54,8	22,0	28,7	e	65,8	18,8	14,6	0,7	4,7	s	9,8	0,2	63,1	26,9	29,8
2	15,1	45,0	31,9	8,0	20,0	l	21,3	75,4	3,3	0,04	1,2	u	6,3	0,6	73,6	19,5	20,9
2.1	17,8	53,6	22,9	5,7	20,0	k	22,4	74,3	3,2	0,1	2,1	u	6,4	0,7	72,8	20,1	21,7
3	10,0	50,1	31,9	8,0	20,0	n ₁	14,1	83,4	2,4	0,1	3,3	x ₁	4,4	0,5	75,3	19,8	20,8
3.1	6,0	9,0	68,0	17,0	20,0	n ₂	14,6	82,9	2,4	0,02	0,8	x ₂	4,7	0,5	75,8	19,0	20,0
3.2	10,9	46,6	34,0	8,5	20,0	m	15,1	82,3	2,5	0,1	4,9	v	5,1	0,6	74,7	19,6	20,8
3.3	14,0	74,9	8,9	2,2	20,0	n	15,3	82,5	2,1	0,03	1,4	z	2,4	0,3	74,7	22,6	23,2
4	30,1	30,0	38,0	2,0	5,0	j	31,7	56,2	11,9	0,2	1,6	o	28,5	10,1	57,9	3,5	5,6
4.1	30,1	29,8	36,1	4,0	10,0	h	36,3	53,6	9,8	0,2	1,9	p	22,8	3,7	65,3	8,2	11,2
4.2	30,2	30,0	31,9	8,0	20,0	g	42,3	50,0	7,5	0,2	3,1	r	11,3	0,6	68,4	19,7	22,3
4.3	30,1	29,8	30,1	10,0	25,0	f	44,6	49,5	5,8	0,1	2,4	t	7,4	0,3	67,3	25,0	27,1

Bei Einwaagen eines quaternären Systems, deren Zusammensetzungen zwar Punkten entsprechen, die bei einer pseudoternären Projektion auf ein und derselben Konode liegen, bei denen jedoch das innere Verhältnis der Bestandteile der gemischten Komponente verschieden ist, fallen also die Endpunkte der Phasen in vielen Fällen innerhalb des Diagramms nicht in je einem Punkte zusammen. Dies widerspricht scheinbar den Konodengesetzen. Wenn jedoch das innere Verhältnis des in der pseudoternären Darstellung mit der Summe seiner Konzentrationen als nur eine Komponente behandelten Gemisches so gewählt wird, daß der Einwaagepunkt auf der wirklich im Raum verlaufenden Konode liegt, müssen die Phasenpunkte gleicher Art zusammenfallen. Solche Bedingungen können durch eine einfache Proportionalitätsrechnung ermittelt werden.

Die Konoden 1.5, 1.6 und 1.7 haben nach diesem Verfahren festgestellte, auf der räumlichen Konode liegende Einwaagepunkte. Die Konoden 1.5 und 1.6 sind aus Konode 1.1 errechnet. Bei Konode 1.6 ergaben sich Endphasenpunkte, die mit denen der Konode 1.1 nahezu identisch sind. (Punkte d und t.) Bei Konode 1.5 wurde dieser Effekt nur angenähert erzielt (Punkte c und t).

Bei Konode 1.7, die nach Konode 1 berechnet wurde, ergaben sich größere Differenzen. Hierzu ist zu bemerken, daß es sehr schwierig ist, bei der Einwaage für alle vier Komponenten die auf zehntel Prozent berechneten Werte genau einzuhalten. Kleine Differenzen zwischen berechneter und eingewogener Menge wirken sich schon stark aus. Dies wird bei dieser Konode 1.7 erkennbar, bei der um 0,4% mehr n-Heptan eingewogen wurde, als berechnet worden war, wodurch sich auch die Konzentrationen der anderen Komponenten um 0,1 bis 0,2% verschoben (Punkte e und s).

Als Gruppe 2 und Gruppe 3 wurden bei zwei benzolärmeren Konoden auch Einwaagen mit anderen Extraktionsmittelanteilen untersucht. In diesen Gebieten ergeben sich trotz Beibehaltung des rel. 20% Wassergehaltes keine stärkeren Verschiebungen der Phasenendpunkte.

In Gruppe 4 wurden vier Konoden verglichen, bei denen das Verhältnis zwischen Kohlenwasserstoffgemisch und Extraktionsmittelgemisch dasselbe bleibt (60% und 40%), der Wassergehalt im Extraktionsmittel aber verschieden ist. Mit zunehmendem Wassergehalt drehen diese Konoden in Richtung Heptanpunkt nach Benzolpunkt (in Abb. 8 also entgegen dem Uhrzeigersinn).

Verteilungs- und Selektivitätswerte

Tab. 7 enthält die Verteilungskoeffizienten und die Selektivitätswerte für das beschriebene System. In Abb. 9 sind dafür die Selektivitätsdiagramme gezeichnet.

Einfluß der Wasserzugaben und der Temperatur auf die Verteilungswerte

Aus den für 20 °C bestimmten Werten ergibt sich, daß die Verteilungskoeffizienten für beide Kohlenwasserstoffkomponenten mit zunehmendem Wassergehalt in dem Extraktionsmittelgemisch abnehmen. Da die Verteilungskoeffizienten für den Aromaten Benzol dabei in geringerem Maße

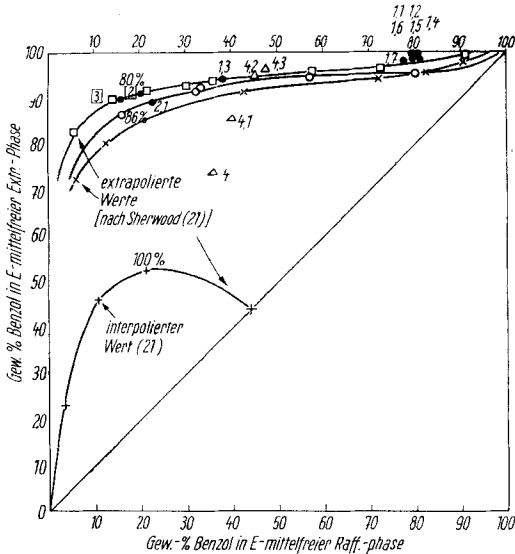


Abb. 9. Selektivitätsdiagramme der vermessenen Konoden des Systems Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser.

- + Meßpunkte System 100proz. DMF bei 20 °C;
- × Meßpunkte System 86proz. DMF bei 20 °C;
- Meßpunkte System 80proz. DMF bei 40 °C;
- Meßpunkte System 80proz. DMF bei 20 °C;
- ... Meßpunkte der Reihen 1, 2 und 3;
- △ Meßpunkte der Reihe 4 (Werte aus Tab. 7)

abnehmen als die des Nichtaromaten n-Heptan, wächst die Selektivität des Extraktionsmittelgemisches für den Aromaten Benzol mit zunehmender Wasserzugabe. Die Verteilungskoeffizienten für jeden der beiden Kohlenwasserstoffe nehmen mit zunehmender Menge des Kohlenwasserstoffes in der Ausgangsmischung ab, aber mit wachsendem Anteil an Extraktionsmittel bzw. Extraktionsmittelgemisch wieder zu. Da hierbei das Ausmaß der Änderungen für jede der beiden Kohlenwasserstoffkomponenten verschieden ist, ergeben sich Veränderungen der Selektivitäten in verschiedenem, teilweise gegenläufigem Sinne. Einzelheiten sind aus der Tab. 8 ersichtlich, in der die Werte für nahezu gleichgelagerte Konoden von

ausgemessenen Teilsystemen nebeneinander gestellt sind. Abb. 9 zeigt die Tendenzen der einzelnen Systeme noch in einer anderen Darstellungsform. Die obigen Darlegungen über die Konoden der Tab. 6 (s. S. 272 und 273) und der Abb. 8 werden durch die Werte der Tab. 7 und Abb. 9. ergänzt.

Bei Gruppe I bilden die Werte der je auf einer räumlichen Konode liegenden Einwaagen 1.1, 1.5, 1.6 und 1, 1.7 deutlich voneinander unterschiedene, in sich aber zusammengehörende Untergruppen. Die Reihenfolge 1.4, 1.2, 1.1, 1, 1.3 zeigt Veränderungen durch verschiedene Anteile an Extraktionsmittelgemisch in der Ausgangsmischung (Einwaage). In Tab. 9 sind die

Tabelle 7
Verteilungskoeffizienten und Selektivitätswerte innerhalb des Systems Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser

	Verteilungskoeffizienten (E-Phase: R-Phase) ²⁴⁾		rel. $\beta^{21)}$	Benzolgehalt in E-mittelfreien Phasen		Verteilungskoeffizienten (E-Phase: R-Phase) ²⁴⁾		rel. $\beta^{21)}$	Benzolgehalt in E-mittelfreien Phasen	
	K_{Benzol}	$K_{n-Heptan}$		R-Phase	E-Phase	K_{Benzol}	$K_{n-Heptan} \cdot 10^2$ ²³⁾		R-Phase	E-Phase
	System ohne Wasser (Grenzfläche A)									
	1,105	0,277	4,0	21,5	52,3	0,144	1,24	11,6	91,5	99,2
						0,148	0,94	15,8	80,5	98,6
22)	1,179	0,153	7,7	10,1	46,5	0,204	1,87	10,4	73,5	96,7
						0,247	1,45	17,0	58,0	95,9
						0,266	1,20	22,2	45,7	95,0
	1,185	0,114	10,4	2,8	23,3	0,254	0,91	27,8	36,5	94,0
	1,270	0,115	11,4	2,7	23,7	0,272	0,90	30,1	30,5	93,0
	1,107	0,109	10,2	2,9	23,6	0,298	0,78	38,0	21,7	91,5
						0,315	0,58	54,8	14,4	90,1
	System mit 86proz. Dimethylformamid bei 20°C									
						System mit 80proz. Dimethylformamid bei 40°C				
	0,283	6,09	4,7	91,4	98,0	0,189	3,56	5,3	80,5	95,5
	0,315	6,09	5,2	82,6	96,0	0,259	1,93	13,4	58,0	95,0
	0,347	5,52	6,8	72,4	94,6	0,266	1,13	23,6	33,4	92,2
	0,467	3,26	14,4	43,0	91,5	0,332	1,47	22,6	32,6	91,6
	0,511	1,31	39,0	12,8	85,3	0,251	0,76	32,9	16,5	86,5

²¹⁾ Der Wert „rel. $\beta^{21)}$ “ ist definiert als: $\frac{K_{Benzol}}{K_{n-Heptan}}$ z. B. bei T. R. SHERRWOOD u. R. L. PIERFORD, „Absorption and Extraction“, McGraw-Hill, Book Co. N. Y. 1952, S. 402. Er wird auch manchmal als „Trennfaktor“ bezeichnet, z. B. von SMERYKAL¹⁾ u. KÖHNIG²⁾. Die β -Werte in Tab. 7 sind weitgehend abgerundet.

Tabelle 7 (Fortsetzung)
Für Konoden der Tabelle 6

Nr.	Verteilungskoeffizienten (E-Phase: R-Phase) ²⁴⁾		rel. β ²¹⁾	Benzolgehalt in E-mittelfreien Phasen		rel. β ²¹⁾	Benzolgehalt in E-mittelfreien Phasen ²⁴⁾		Nr.
	K_{Benzol}	$K_{\text{n-Heptan}} \cdot 10^{223)}$		R-Phase	E-Phase		R-Phase	E-Phase	
1	0,141	0,94	15,0	80,5	98,5				
1.1	0,113	0,45	25,1	79,7	99,5	0,315	0,58	14,4	90,1
1.2	0,048	—	—	80,5	100,0	0,324	0,64	15,0	90,0
1.3	0,345	1,38	25,0	38,5	94,3	0,334	0,66	15,5	90,5
1.4	0,034	—	—	80,5	100,0	0,159	0,31	15,7	90,4
1.5	0,107	0,48	22,2	81,1	98,9	0,890	18,00	36,1	74,0
1.6	0,109	0,46	23,7	79,8	99,0	0,627	6,89	40,4	86,0
1.7	0,149	0,91	16,4	77,8	98,3	0,266	1,20	45,7	95,0
2	0,298	0,78	38,0	21,7	91,5	0,167	0,61	47,4	96,4
2.1	0,283	1,00	28,4	23,1	89,5				

²²⁾ Diese Werte sind aus einer interpolierten Konode berechnet.

²³⁾ Beachte, daß nur die für die wasserhaltigen Systeme angegebenen Verteilungskoeffizienten von n-Heptan mit 10^{-2} multipliziert werden müssen.

²⁴⁾ Die Verteilungskoeffizienten sind nicht aus den auf Zehntel Prozent gekürzten Werten der Tab. 6, sondern aus den exakteren Journalwerten errechnet worden.

Tabelle 8

Verteilungs- und Selektivitätswerte für vergleichbare Konoden in den ausgemessenen Systemen

Dimethylformamid im E-Mittelgemisch (Gew.-%)	100%	86%	80%	80%
Temperatur	20 °C	20 °C	20 °C	40 °C
Verteilungskoeffizienten für Benzol	1,11—1,18	0,51	0,31	0,25
	—	0,47	0,27	0,26 ²⁵⁾
	—	0,32	0,15	0,19
	—	0,28	0,14	—
Verteilungskoeffizienten für n-Heptan	0,2—0,3	0,01	0,006	0,008
	—	0,03	0,012	0,015 ²⁵⁾
	—	0,06	0,014 ²⁵⁾	0,036
	—	0,06	0,012	—
relative Verteilung β	4,0—7,7	39,0	54,8	32,9
	—	14,4	22,2	18,5 ²⁵⁾
	—	5,2	15,8	5,3
	—	4,7	11,6	—

Tabelle 9

Varianten der Reihe 1

Konoden Nr.	Anteil E-Mittelgemisch in Einwaage %	K_B	$K_H \cdot 10^2$ ²⁴⁾	relative Verteilung β
Verschiedene Einwaagen auf räumlichen Konoden				
1,1	25,0	0,113	0,45	25,1
1,6	57,3	0,109	0,46	23,7
1,5	81,4	0,107	0,48	22,2
1	37,1	0,141	0,94	15,0
1,7	76,8	0,149	0,91	16,4
Verschiedene Einwaagen auf projizierter Konode (Wassergehalt im Extraktionsmittelgemisch konstant, Anteil am Extraktionsmittelgemisch steigend)				
1,4	11,8	0,034	Spur	} tendieren nach ∞
1,2	18,0	0,048	Spur	
1,1	25,0	0,113	0,45	
1	37,1	0,141	0,94	15,0
1,3	85,0	0,345	1,38	25,0

²⁵⁾ Diese Werte sind Mittelwerte aus je zwei Konoden.

Varianten dieser Reihe angegeben und insbesondere ist der Anteil des Extraktionsmittelgemisches deutlich gemacht.

Die Reihen 2 und 3, die nur geringe Benzolgehalte aufweisen, zeigen in den Verteilungswerten nur geringe Schwankungen, wenn der Extraktionsmittelgemischanteil verändert wird.

Die Reihe 4, die für das wasserfreie System bei 20 °C im homogenen Gebiet liegt, zeigt den Einfluß der Wasserzugabe bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen: die Verteilungskoeffizienten werden kleiner, die rel. Verteilung β , also das Maß für die Selektivität steigt, und zwar angenähert proportional den Gehalten an Wasser im Extraktionsmittelgemisch

bei 0%	0,0
bei 5%	4,9
bei 10%	9,0 (etwa doppelt soviel wie vorher)
bei 20%	22,2 (ebenfalls etwa doppelt soviel wie vorher)
bei 25%	27,5 (etwa ein Viertel mehr)

Die Werte, die für das System mit 80% Dimethylformamid bei 40 °C ausgemessen wurden, liegen unter denen bei 20 °C für dasselbe System ausgemessenen aber über den für das mit 86proz. Dimethylformamid bei 20 °C ausgemessenen.

VII. Zusammenfassung

Die für einige Schnitte durch das quaternäre System Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser bestimmten Löslichkeiten und Selektivitäten ergaben Unterlagen, die es erlauben, durch Extrapolation und Interpolation das Gesamtsystem ziemlich genau zu beschreiben. Sie reichen allerdings nicht für exakte Berechnungen aus, ermöglichen es aber doch, praktisch brauchbare Annäherungswerte für Vergleiche mit anderen Extraktionsmitteln für die Trennung eines Gemisches aus Benzol und n-Heptan zu erhalten.

Theoretisch stellen die Untersuchungen das Ausmessen eines quaternären Systems dar, das drei nur teilweise mischbare binäre Systeme umfaßt.

Für die Durchführung der sehr umfangreichen experimentellen Arbeiten ist der Autor Fräulein CHRISTA DIETRICH zu großem Dank verpflichtet.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1964.