

Grundlagen zur Aromatenextraktion mit Alkylformamiden, II

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

VON HELLMUT STEIB

Mit 8 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird das quaternäre System Benzol—n-Heptan—Monomethylformamid—Wasser ausgemessen, indem für charakteristische ternäre und pseudoternäre Teilsysteme des Gesamtsystems Binodalkurven und Konoden bestimmt werden. Die Darstellung der Konzentrationsverhältnisse erfolgt in Form von GIBBSschen Dreiecken und einem daraus gebildeten Tetraeder. In diesem stellt dann ein Teil des Raumes das Gebiet der vollständig mischbaren Konzentrationen, der andere Teil das Gebiet der nicht mischbaren, in zwei Phasen zerfallenden Konzentrationen dar. Der Tetraeder wird also in ein homogenes und ein heterogenes Gebiet aufgeteilt. Für charakteristische Teilgebiete werden die Verteilungswerte und Selektivitätszahlen bestimmt und vergleichbaren Werten des in einer früheren Arbeit beschriebenen analogen dimethylformamidhaltigen Systems gegenübergestellt.

Im Zusammenhang mit Arbeiten von K. SMEYKAL und M. KÖTHNIG¹⁻⁴⁾ haben wir Phasengleichgewichtsbestimmungen in Systemen mit Alkylformamiden durchgeführt. In einer ersten Arbeit⁵⁾ wurde das quaternäre System Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid—Wasser untersucht. In der hier vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen an einem analogen System mit Monomethylformamid als Extraktionsmittel berichtet.

Bei der Untersuchung dieses Systems wurden die gleichen analytischen Verfahren und Darstellungsformen angewendet wie in der Arbeit über Dimethylformamid⁵⁾. Diese sind dort ausführlich beschrieben worden.

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

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

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

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

⁵⁾ H. STEIB, J. prakt. Chem. [4] **28**, 252 (1965).

Die Darstellung des quaternären Systems Benzol—n-Heptan—Monomethylformamid—Wasser erfolgte danach wieder in Form eines Tetraeders, der aus den GIBBSschen Dreiecken der im System enthaltenen vier ternären Systeme aufgebaut ist. Es sind dies die seitlichen Grenzflächen, die sich in analoger Bezeichnung zu denen des Systems mit Dimethylformamid in nachstehenden Formen darstellen (s. Abb. 5):

- Grenzfläche A (unten, zugleich Grundfläche des Tetraeders):
Benzol (links)—n-Heptan (hinten)—Monomethylformamid (rechts)
- Grenzfläche B (vorn):
Wasser (oben) — Benzol (links) — Monomethylformamid (rechts)
- Grenzfläche C (links seitlich):
Wasser (oben) — Benzol (links vorn) — n-Heptan (hinten)
- Grenzfläche D (rechts seitlich):
Wasser(oben)—n-Heptan(hinten)—Monomethylformamid (rechts vorn)

Von den sechs binären Systemen dieses quaternären Systems sind, wie bei dem System mit Dimethylformamid drei unbegrenzt, drei nur teilweise ineinander mischbar.

Die Werte der Binodalkurven für Grenzfläche C sind aus der erwähnten Arbeit⁵⁾ bekannt. Die Werte der Binodalkurven und einiger Konoden der anderen drei Grenzflächen sind in den nachstehenden Tabellen 1—3 enthalten und graphisch in den Abbildungen 1, 2 und 3 dargestellt. Sie beziehen sich in der Hauptsache auf die bei 20 °C vorliegenden Bedingungen. Die Binodalkurvenwerte sind auch noch für 40° und 60°C festgehalten.

Ebenso wie bei dem System mit Dimethylformamid wurden zur Darstellung der homogenen und heterogenen Gebiete, die durch eine Binodalfläche innerhalb des Tetraeders voneinander getrennt sind, einige Teilsysteme ausgemessen, in denen von Mischungen ausgegangen wurde, in welchen entweder das Gewichtsverhältnis des Aromaten zum Nichtaromaten oder das Gewichtsverhältnis im Extraktionsmittelgemisch, also das von Monomethylformamid zu Wasser konstant gehalten wurde.

Für die Systeme mit konstanten Gewichtsverhältnissen im Kohlenwasserstoffgemisch wurden die Beziehungen Benzol:Heptan zu 50:50; 75:25 und 85:15 gewählt und für die mit konstanter Extraktionsmittelzusammensetzung die Gewichtsbeziehungen Monomethylformamid:Wasser zu 90:10 und 86:14.

Tabelle 2

Binodalkurvenwerte bei 20, 40 und 60 °C des quaternären Systems Benzol-n-Heptan-Monomethylformamid-Wasser
 B. Flächen innerhalb des Koordinatentetraeders. Konstantes Verhältnis der Kohlenwasserstoff-Komponenten (Angaben in Gewichts-
 prozenten)

Gewichtsverhältnis Benzol:n-Heptan = 50:50										Gewichtsverhältnis Benzol:n-Heptan = 75:25																			
20 °C					40 °C					60 °C					20 °C					40 °C					60 °C				
KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF			
0,25	29,92	69,83	0,50	29,85	69,65	0,80	29,76	69,44	0,65	29,80	69,55	1,10	29,67	69,23	1,60	29,52	68,88	0,65	29,80	69,55	1,10	29,67	69,23	1,60	29,52	68,88			
1,20	13,83	84,97	1,50	13,79	84,71	1,95	13,73	84,32	1,15	24,71	74,14	3,70	13,48	82,82	2,30	24,42	73,28	1,15	24,71	74,14	3,70	13,48	82,82	2,30	24,42	73,28			
2,15	9,78	88,07	3,00	9,70	87,30	4,00	9,60	86,40	2,75	13,61	83,64	4,90	9,51	85,39	5,05	13,29	81,76	2,75	13,61	83,64	4,90	9,51	85,39	5,05	13,29	81,76			
3,75	4,81	91,44	4,90	4,75	90,35	6,20	4,69	89,11	4,75	7,15	88,10	7,10	6,98	85,92	7,10	9,29	83,61	4,75	7,15	88,10	7,10	6,98	85,92	7,10	9,29	83,61			
5,15	1,90	92,95	6,55	1,87	91,58	8,35	1,83	89,82	6,60	4,67	88,73	9,60	4,52	85,88	13,45	4,31	81,99	6,60	4,67	88,73	9,60	4,52	85,88	13,45	4,31	81,99			
7,15	0,00	92,85	9,15	0,00	90,85	11,75	0,00	88,25	19,50	0,00	80,50	23,60	0,00	76,40	31,80	0,00	68,20	19,50	0,00	80,50	23,60	0,00	76,40	31,80	0,00	68,20			
Mischungslücken KWST-Gemisch/Extraktionsmittelgemisch																													
99,71	0,00	0,29	99,25	0,00	0,75	98,70	0,00	1,30	97,10	0,00	2,90	93,50	0,00	6,49	79,00	0,00	21,00	97,10	0,00	97,10	0,00	2,90	93,50	0,00	6,49	79,00	0,00	21,00	
99,81	0,01	0,18	99,39	0,03	0,58	98,86	0,06	1,08	98,50	Spur	1,49	98,10	0,02	1,88	93,50	0,08	6,42	98,50	0,06	98,50	0,02	1,49	98,10	0,02	1,88	93,50	0,08	6,42	
99,96	0,01	0,03	99,79	0,03	0,18	99,40	0,08	0,52	99,45	0,01	0,54	99,03	0,04	0,93	97,40	0,10	2,50	99,45	0,08	99,45	0,04	0,54	99,03	0,04	0,93	97,40	0,10	2,50	
99,98	Spur	0,02	99,88	0,04	0,13	99,54	0,12	0,34	99,65	0,01	0,34	99,25	0,05	0,35	98,70	0,07	1,23	99,65	0,12	99,65	0,05	0,34	99,25	0,05	0,35	98,70	0,07	1,23	
100,00	Spur	0,00	99,98	0,02	0,00	99,90	0,10	0,00	99,90	0,02	0,08	99,74	0,07	0,19	99,40	0,15	0,45	99,90	0,10	99,90	0,07	0,19	99,40	0,15	0,45	99,40	0,15	0,45	

Fortsetzung von Tabelle 2

Gewichtsverhältnis Benzol:n-Heptan = 85:15

KWST- Gem.	20 °C						40 °C						60 °C					
	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.	H ₂ O	MMF	KWST- Gem.
	1,80	24,55	73,65	26,00	1,48	72,52	2,15	24,46	73,39	37,10	1,26	61,64	3,00	24,25	72,75	44,60	1,66	53,74
2,80	19,44	77,76	37,60	0,62	61,78	3,40	19,32	77,28	97,70	0,05	0,25	4,50	19,10	76,40	98,34	0,08	1,58	98,34
4,70	13,34	81,96	95,00	0,05	4,95	6,00	13,16	80,84	99,19	0,04	0,77	8,10	12,87	79,03	98,77	0,12	1,11	98,77
6,40	9,36	84,24	99,30	0,01	0,68	8,40	9,16	82,44	99,42	0,06	0,52	11,10	8,89	80,01				
12,30	4,39	83,31	99,68	0,02	0,30	16,30	4,19	79,51				21,30	3,44	75,26				
22,00	2,34	75,66	99,80	0,02	0,18	30,40	2,09	67,51										

Keine Mischungslücken KWST-Gemisch/Extraktionsmittelgemisch

Tabelle 3

Konoden der ternären Grenzflächen A, B und D des quaternären Systems
Benzol–n-Heptan–Monomethylformamid–Wasser bei 20 °C
(Konzentrationsangaben in Gew.-%)

Einwaage			Raffinatphase			Extraktphase		
Grenzfläche A: Benzol–n-Heptan–Monomethylformamid (MMF)								
Benzol	n-Heptan	MMF	Benzol	n-Heptan	MMF	Benzol	n-Heptan	MMF
19,9	45,0	35,1	24,2	75,5	0,3	13,2	4,4	82,4
20,0	45,0	35,0	24,1	75,6	0,5	14,7	4,6	80,7
30,1	25,0	44,9	39,6	59,5	0,9	24,8	5,6	69,6
35,0	30,0	35,0	43,4	56,2	0,4	27,2	5,8	67,0
45,0	20,0	35,0	56,5	42,2	1,3	37,4	6,9	55,7

Grenzfläche B: Benzol–Wasser–Monomethylformamid (MMF)								
Benzol	H ₂ O	MMF	Benzol	H ₂ O	MMF	Benzol	H ₂ O	MMF
40,2	40,0	19,8	99,8	0,1	0,1	0,4	66,4	33,2
21,0	35,0	44,0	98,8	0,1	1,1	2,0	43,4	54,6
38,5	21,9	39,6	97,8	0,1	2,1	3,8	34,2	62,0
46,1	10,1	43,8	97,6	0,1	2,3	15,1	16,0	68,9
60,0	5,7	34,3	96,9	0,1	3,0	23,3	11,4	65,3
60,0	5,7	34,3	96,8	0,1	3,1	23,4	11,5	65,1

Grenzfläche D: n-Heptan–Wasser–Monomethylformamid (MMF)								
n-Heptan	H ₂ O	MMF	n-Heptan	H ₂ O	MMF	n-Heptan	H ₂ O	MMF
59,9	5,6	34,5	99,9	0,0	0,1	0,8	13,9	85,3
59,4	4,0	36,6	99,9	0,0	0,1	0,7	10,0	89,3

Die Werte für die Systeme mit konstanter Zusammensetzung im Kohlenwasserstoffgemisch sind in Tab. 2 und Abb. 4 gezeigt. Abb. 5 zeigt in perspektivischer Anordnung den aus den Grenzflächen A bis D und den Flächen mit konstanten Ausgangsgewichtsverhältnissen Benzol:n-Heptan aufgebauten Tetraeder. Die Werte der Systeme aus Gemischen mit konstant bleibenden Gewichtsverhältnissen zwischen Monomethylformamid und Wasser zeigen die Tabellen 4 und 5 und die Abb. 6. Die Lage dieser Systeme im Tetraeder zeigt Abb. 7.

Als Monomethylformamid wurde ein Material verwendet, das vom VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ geliefert worden war. Es wurde durch Destillation im Vakuum bei 10 Torr und 64 °C rektifiziert. Das bei den Versuchen eingesetzte Monomethylformamid enthielt dann nur noch 0,02% Wasser. Unter Normaldruck hatte es einen Kp von 200 °C, zeigte jedoch bei

dieser Art Destillation Zersetzungerscheinungen. Der Brechungsindex n_D^{20} des verwendeten Materials schwankte zwischen 1.4324 und 1.4328. Im Ullmann⁶⁾ ist dafür als theoretischer Wert 1.4300 angegeben. Die Dichte die-

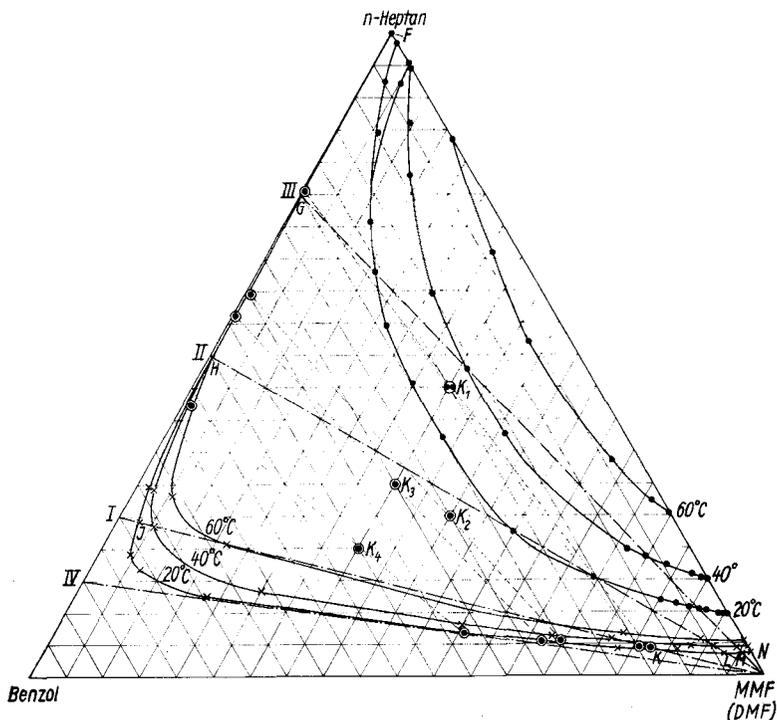


Abb. 1. System Benzol—n-Heptan—Monomethylformamid (MMF) [Grundfläche A] Binodalkurven und Konoden [mit einigen Werten des analogen Systems mit Dimethylformamid (DMF)].

× Binodalkurven des Systems mit MMF (bei 20°, 40° und 60°C) ● Binodalkurven des Systems mit DMF (bei 20°, 40° und 60°C) ○ Konoden des Systems mit MMF (K_1 bis K_4) I Linie der Mischungen mit rel. 75% Benzol II dto. mit rel. 50% Benz. III dto. mit rel. 25% Benz. IV dto. mit rel. 85% Benz.

Strecke J—K Mischungslücke bei 20°C für System mit rel. 75% Benzol
 Strecke H—L Mischungslücke bei 20°C für System mit rel. 50% Benzol
 Strecke G—M Mischungslücke bei 20°C für System mit rel. 25% Benzol
 Strecke F—N Mischungslücke bei 20°C für System mit rel. 0% Benzol

ses Materials betrug 1.005. SMEYKAL und KÖTHNIG^{1) 2)} geben dafür den Wert 1.000 an.

Die anderen Ausgangsmaterialien waren die gleichen wie sie bei der ersten Arbeit⁵⁾ verwendet worden waren.

⁶⁾ F. ULLMANN, „Enzyklopädie d. techn. Chemie“, 3. Aufl. Bd. 7, S. 678.

In Abb. 1, der Darstellung der Grundfläche A, sind die Binodalkurven für 20°, 40° und 60°C sowohl für Monomethylformamid wie für Dimethylformamid⁵⁾ eingetragen. Sie zeigt ferner die Konoden des Systems mit Monomethylformamid bei 20°C (K 1 bis K 4). Die vollanalytisch bestimmten Endpunkte dieser Konoden liegen auf der zugehörigen Binodalkurve. Die

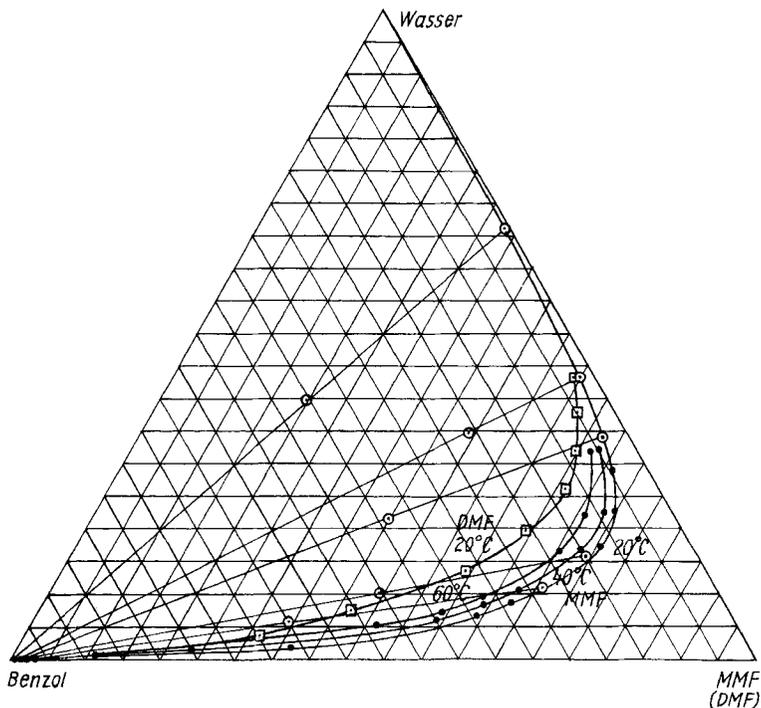


Abb. 2. System Benzol–Wasser–Monomethylformamid (MMF) [Seitenfläche B] Binodalkurven und Konoden [mit einigen Werten des analogen Systems mit Dimethylformamid (DMF)].

- Binodalkurven (bzw. Abschnitte davon) des Systems bei MMF bei 20°, 40° und 60°C
- Binodalkurventeil des Systems mit DMF bei 20°C
- Konoden des Systems mit MMF bei 20°C

mit I, II, III und IV bezeichneten Linien stellen die Berührungslinien mit den aufrechtstehenden Flächen dar, die den Systemen mit den konstanten Gewichtsverhältnissen zwischen den beiden Kohlenwasserstoffen entsprechen. Während bei dem System mit Dimethylformamid die Linie II (Gewichtsverhältnis 50:50) die Binodalkurve für 20°C fast tangierte, also kaum noch eine Mischungslücke aufwies, verläuft beim System mit Monomethylformamid erst die Linie IV (Gewichtsverhältnis 85:15) nahezu tangierend, (eben noch außerhalb der zugehörigen Binodalkurve für 20°C).

Als Mischungslücken ergaben sich bei MMF:

auf Linie I: die Strecke J—K für das KWSt-Gemisch mit 75% Benzol,
 auf Linie II: die Strecke H—L für das KWSt-Gemisch mit 50% Benzol,
 auf Linie III: die Strecke G—M für das KWSt-Gemisch mit 25% Benzol,
 auf der Seitenlinie n-Heptan—Alkylformamid: die Strecke F—N für
 reines n-Heptan (vgl. auch Abb. 4 und 5).

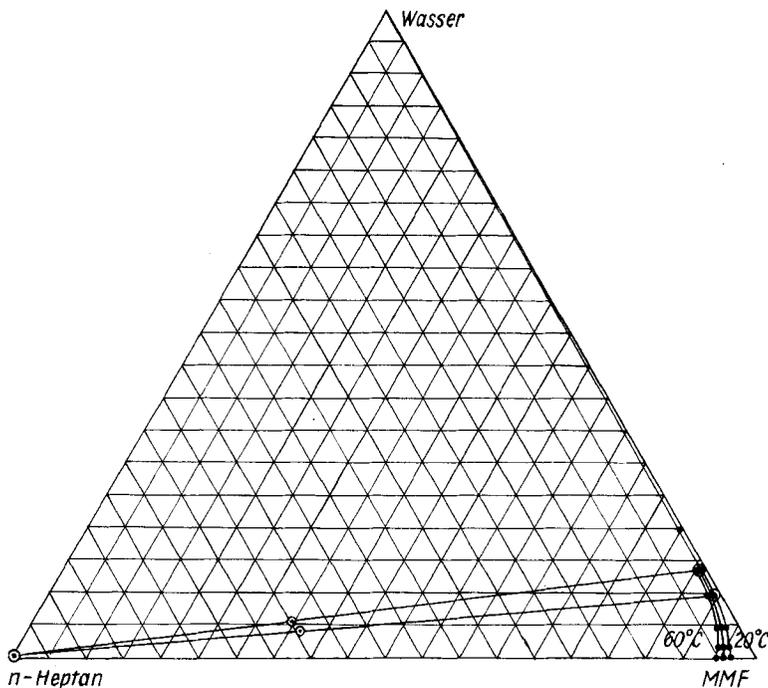


Abb. 3. System n-Heptan—Wasser—Monomethylformamid (MMF)
 [Seitenfläche D] Binodalkurven und Konoden

● Binodalkurven 20°, 40°, 60°C, ○ Konoden bei 20°C

In Abb. 2 ist die Binodalkurve für 20°C vollständig dargestellt; die für 40°C und 60°C sind nur in ihrem wesentlichsten Verlauf eingezeichnet. Zusätzlich wird ein Stück der Binodalkurve für 20°C des analogen Systems mit Dimethylformamid gezeigt. Es wird deutlich, daß die Mischungslücke dieses Systems wesentlich geringer ist als die ihr entsprechende des Systems mit Monomethylformamid.

Das binäre System Benzol—Alkylformamid hat auch bei Monomethylformamid keine Mischungslücke.

Durch Abb. 3 werden die für das Temperaturintervall 20° bis 60°C sehr nahe aneinanderliegenden Binodalkurven für das System der Grenzfläche D zusammen mit 2 Konoden für 20°C anschaulich gemacht. Die in der Abbildung getroffene Anordnung entspricht einer Ansicht von innen auf die

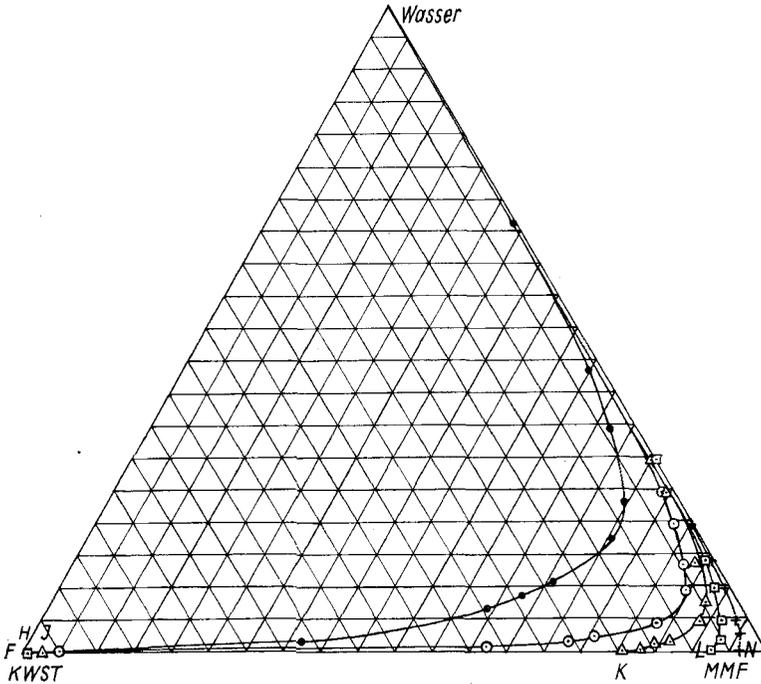


Abb. 4. Systeme Benzol–n-Heptan–Monomethylformamid–Wasser
Konstante Verhältnisse Benzol zu n-Heptan. Binodalkurven bei 20°C [Projektionen auf
Seitenfläche B]

- Binodalkurve des Systems mit KWSt-Gemisch Benzol:n-Hept. = 100:0
- dto. Benzol:n-Hept. = 85:15
- △ dto. Benzol:n-Hept. = 75:25 (Mischungslücke J–K)
- ◻ dto. Benzol:n-Hept. = 50:50 (Mischungslücke H–L)
- + dto. Benzol:n-Hept. = 0:100 (Mischungslücke F–N)

Grenzfläche D des Tetraeders. Ebenso wie das System mit Dimethylformamid enthält auch dieses zwei nur teilweise mischbare binäre Systeme, neben dem System n-Heptan–Wasser auch das System n-Heptan–Monomethylformamid. Auch bei dem System mit Dimethylformamid war dies in ähnlicher Weise der Fall, doch waren dort die Mischungslücken kleiner, wie nachste-

hender Vergleich der Werte bei 20 °C zeigt:

	Monomethylformamid		Dimethylformamid		
	von	bis	von	bis	
bei 20 °C	3,50	99,98	9,60	98,40	%n-Hept.
bei 40 °C	4,40	99,93	15,00	94,80	%n-Hept.
bei 60 °C	5,40	99,83	25,40	83,80	%n-Hept.

Tabelle 4

Binodalkurvenwerte bei 20°, 40°, 60 °C des quaternären Systems Benzol-n-Heptan-Monomethylformamid-Wasser

C) Flächen innerhalb des Koordinatentetraeders

Konstantes Gewichtsverhältnis Monomethylformamid: Wasser

bei 20 °C				bei 40 °C				bei 60 °C			
Ben-zol	n-Hep-tan	MMF	H ₂ O	Ben-zol	n-Hep-tan	MMF	H ₂ O	Ben-zol	n-Hep-tan	MMF	H ₂ O

I. mit 90proz. Monomethylformamid

0,00	1,05	89,05	9,90	0,00	1,53	88,62	9,85	0,00	1,90	88,29	9,81
0,45	1,05	88,65	9,85	0,66	1,54	88,02	9,78	0,84	1,96	87,48	9,72
1,05	1,05	88,11	9,79	1,55	1,55	87,21	9,69	2,00	2,00	86,40	9,60
2,66	1,14	86,58	9,62	3,78	1,62	85,14	9,46	4,93	2,12	83,65	9,30
34,40	0,00	59,04	6,56	40,00	0,00	54,00	6,06	48,50	0,00	46,35	5,15

Mischungslücken Benzol/Extraktionsmittelgemisch

99,59	0,00	0,37	0,04	99,12	0,00	0,79	0,09	98,29	0,00	1,54	0,17
69,83	29,93	0,22	0,02	69,69	29,87	0,40	0,04	69,44	29,77	0,71	0,08
49,91	49,92	0,15	0,02	49,88	49,88	0,22	0,02	49,85	49,85	0,27	0,03
29,95	69,90	0,14	0,01	29,94	69,86	0,18	0,02	29,91	69,82	0,24	0,03
0,00	99,90	0,09	0,01	0,00	99,90	0,09	0,01	0,00	99,80	0,18	0,02

Mischungslücken n-Heptan/Extraktionsmittelgemisch

II. mit 86proz. Monomethylformamid

0,00	0,60	89,46	9,94	0,00	0,80	89,28	9,92	0,00	1,05	89,05	9,90
1,47	0,63	88,11	9,79	1,89	0,81	87,57	9,73	2,59	1,11	86,67	9,63
3,99	0,71	85,77	9,53	5,10	0,90	84,60	9,40	6,88	1,22	82,71	9,19
6,57	0,73	83,43	9,27	7,29	0,81	82,71	9,19	11,70	1,30	78,30	8,70
11,12	0,58	79,47	8,83	13,58	0,72	77,13	8,57	19,00	1,00	72,00	8,00
26,40	0,00	66,24	7,36	29,60	0,00	63,36	7,04	37,00	0,00	56,70	6,30

Mischungslücken Benzol/Extraktionsmittelgemisch

99,79	0,00	0,17	0,02	99,37	0,00	0,57	0,06	98,69	0,00	1,18	0,13
49,98	49,98	0,04	Spur	49,92	49,92	0,14	0,02	49,70	49,70	0,54	0,05
29,99	69,98	0,03	Spur	29,94	69,87	0,17	0,02	29,95	69,56	0,44	0,05
0,00	99,99	0,01	Spur	0,00	99,97	0,03	Spur	0,00	99,90	0,09	0,01

Mischungslücken n-Heptan/Extraktionsmittelgemisch

Tabelle 5
Konodenwerte des quaternären Systems Benzol — n-Heptan — Monomethylformamid — Wasser bei 20°C
(Zahlenangaben in Gewichtsprozenten)

Einwaage			Raffinatphase			Extraktphase			H ₂ O im Extraktionsmittelgemisch				
Benzol	Hept.	MMF	H ₂ O	Benzol	Hept.	MMF	H ₂ O	Benzol	Hept.	MMF	H ₂ O	Rphase	Ephase
I. mit 90proz. Monomethylformamid													
60,0	0,0	36,0	4,0	95,3	0,0	4,6	0,1	34,2	0,0	58,9	6,9	2,8	10,5
50,0	10,0	36,0	4,0	78,5	20,1	1,4	0,0	24,6	1,0	66,8	7,6	0,0	10,2
30,0	30,0	36,0	4,0	44,3	55,3	0,4	0,0	13,6	1,3	76,5	8,6	0,0	10,1
15,0	45,0	36,0	4,0	20,9	78,6	0,5	0,0	7,3	1,4	82,1	9,2	0,0	10,1
0,0	59,4	36,5	4,1	0,0	99,9	0,1	0,0	0,0	0,4	89,6	10,0	0,0	10,1
II. mit 86proz. Monomethylformamid													
60,0	0,0	34,3	5,7	96,9	0,0	3,0	0,09	23,3	0,0	65,3	11,4	2,9	14,8
55,0	5,0	34,4	5,6	88,5	9,5	1,9	0,06	20,9	0,3	67,5	11,4	3,2	14,4
50,0	10,0	34,4	5,6	79,8	18,8	1,3	0,04	17,9	0,5	69,9	11,7	3,0	14,3
51,6	13,5	30,1	4,8	76,0	22,8	1,1	0,03	17,4	0,4	70,6	11,6	2,6	14,1
45,0	14,9	34,5	5,6	71,2	27,6	1,2	0,03	15,4	0,5	71,7	12,4	2,4	14,7
29,9	30,1	34,2	5,8	45,5	54,1	0,4	0,01	10,5	0,6	75,9	13,0	2,8	14,7
0,0	59,9	34,5	5,6	0,0	100,0	Spuren	Spuren	0,0	1,7	84,4	13,9	—	14,1
III. Konoden verschiedenen Einwaageverhältnissen													
20,0	20,0	57,6	2,4	31,8	68,0	0,2	0,02	15,0	3,4	78,4	3,2	8,7	3,9
33,1	5,8	51,9	9,2	78,3	20,6	1,1	0,03	17,0	0,4	69,9	12,7	2,7	15,0

Es ergeben sich also im ternären System der Grenzfläche D zwei getrennte homogene Gebiete, ein ganz kleines bei der Ecke „n-Heptan“ und ein schmales längs der ganzen Seite „Wasser—Monomethylformamid“.

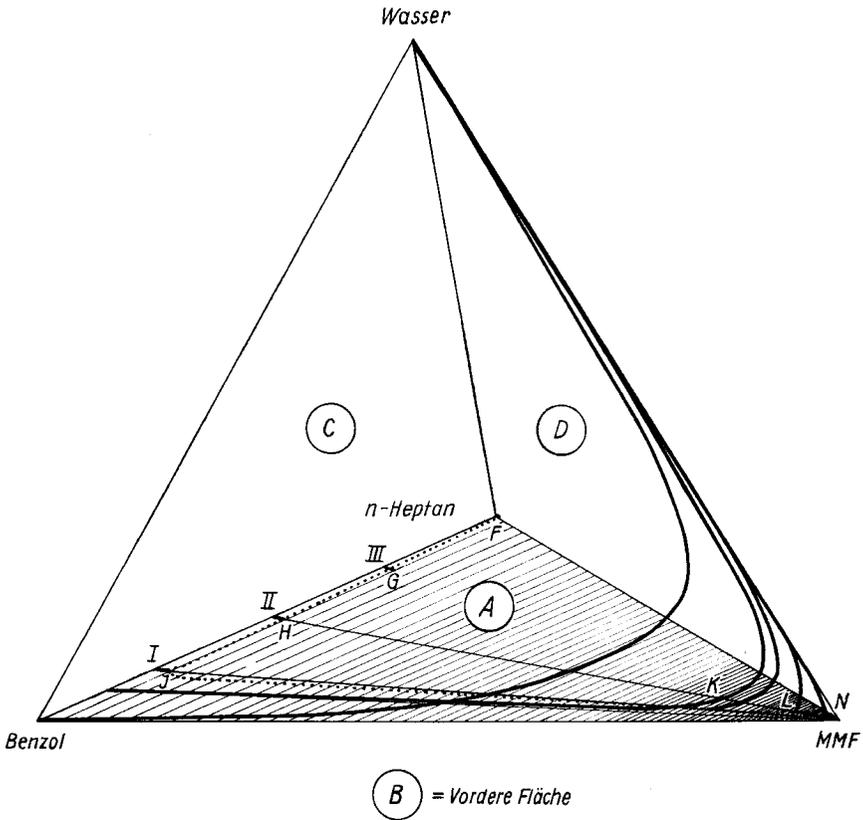


Abb. 5. System Benzol—n-Heptan—Monomethylformamid (MMF)—Wasser
 Perspektivische Zeichnung des Koordinatentetraeders (mit Binodalkurven für 20 °C und
 Andeutung der Grenzen zwischen homogenem und heterogenem Gebiet für die gleiche Tem-
 peratur)

- Benzol—n-Heptan—MMF: (A) Grundfläche
- Benzol—Wasser—MMF: (B) Seitenfläche vorn
- Benzol—Wasser—n-Heptan: (C) Seitenfläche links
- n-Heptan—Wasser—MMF: (D) Seitenfläche rechts
- I. II. III. Punkte wie auf Grundfläche A (s. Abb. 1)
- F G H J K L N: Binodalkurve bei 20 °C auf Grundfläche A

In Abb. 4 sind in einem gemeinsamen Diagramm die für 20 °C ausgemessenen Binodalkurven der im Tetraeder auf der Grundfläche A stehenden fünf Diagramme für die mit wechselnden konstanten Gewichtsverhältnissen der

beiden Kohlenwasserstoffe dargestellten Systeme zusammengefaßt. Diese Abbildung ergibt sich aus Projektionen der als fünf verschiedene Flächen im Tetraeder anzusehenden Diagramme auf die vorn befindliche Tetraederseitenfläche B.

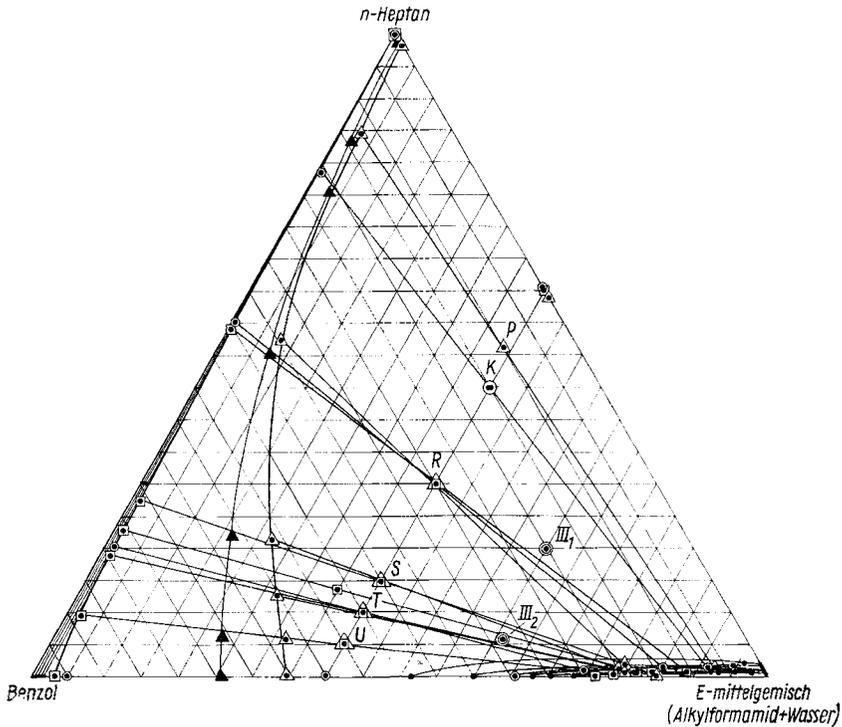


Abb. 6. Systeme Benzol—n-Heptan—Alkylformamid—Wasser
Konoden und Binodalkurven. Angaben für 20 °C

- Binodalkurven (linke und rechte Äste)
- Konoden des Systems mit 90proz. MMF
- dto., mit 86proz. MMF
- △ dto., mit 86proz. DMF
- ▲ dto., mit 80proz. DMF

P, K, R, S, T, U, III₁, III₂ Einwaagepunkte von Konoden

Die Strecken F—N, H—L und J—K entsprechen den auch bei Abb. 1 definierten Mischungslücken der einzelnen Systeme.

Abb. 5 zeigt den gesamten Tetraeder in einer perspektivischen Zeichnung. Es ergibt sich eine große Mischungslücke auf der Grundfläche A. Links davon erstreckt sich längs der Linie n-Heptan—Benzol eine ganz schmale Rinne des homogenen Gebietes, das links vorn in einen etwas größeren Raum übergeht. Rechts vorn erweitert sich dieser Raum zu einer innen weitgehend hoh-

len Pyramide, deren Spitze die Monomethylformamid-Ecke bildet. Er wölbt sich dann nach oben und bildet eine zweite schmale Rinne, die bis zur Spitze des Tetraeders (100% Wasser) reicht. Als Grenze zwischen homogenem und heterogenem Gebiet ergibt sich also eine sehr unregelmäßige, nicht in einer Ebene verlaufende Binodalfläche.

In Abb. 6 sind die beiden Systeme dargestellt, bei denen von Gemischen mit konstanten Gewichtsverhältnissen zwischen Monomethylformamid und Wasser ausgegangen wurde. Abb. 7 zeigt in perspektivischer Form, wie diese Flächen in den Tetraeder einzuordnen sind. In Abb. 6 sind beide Systeme auf eine gemeinsame Ebene projiziert. Es sind Systeme mit offenen Binodalkurven. Die einzelnen Kurven der beiden Systeme und für die verschie-

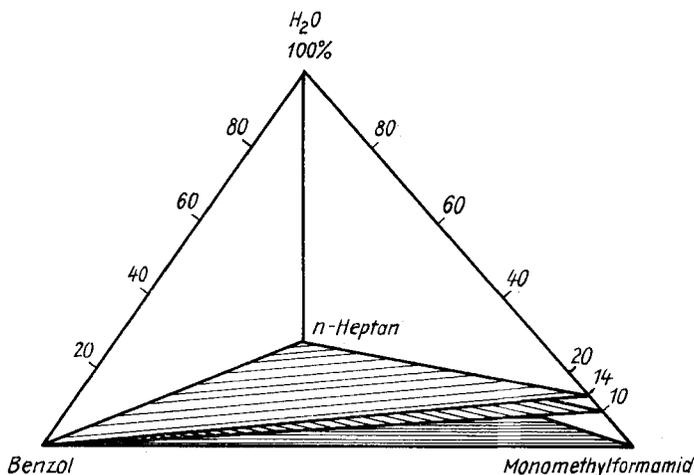


Abb. 7. System Benzol—n-Heptan—Monomethylformamid—Wasser
Perspektivische Darstellung des Koordinatentetraeders mit den Flächen der Systeme mit 10% und 14% Wasser im E-mittelgemisch

denen Temperaturen liegen so nahe beieinander, daß nicht alle sechs, von denen Werte in Tabelle 4 angegeben sind, eingezeichnet werden konnten. Ferner sind in Abb. 6 auch die Projektionen der Konodenpunkte gemäß Tab. 5 eingetragen und mit Linien verbunden worden, die Projektionen der Verbindungslinien der auf der Binodalfläche liegenden Konodenendpunkte darstellen. Bei beiden Systemen ergeben sich nur geringe Abweichungen zwischen dem Verlauf der Binodalkurven und den in pseudoternärer Form dargestellten Endpunkten der Konoden, da nur geringe Verschiebungen im Verhältnis vom Wasser zum Monomethylformamid auftreten.

Die Systeme mit Dimethylformamid zeigten größere Differenzen. Es sind auch davon einige Punkte und deren Verbindungslinien in Abb. 6 zu Vergleichszwecken aufgenommen worden.

Tab. 6 enthält verschiedene Verteilungswerte für die bearbeiteten Systeme. Die angegebenen Verteilungskoeffizienten sind definiert als Quotient:

$$\frac{\text{Konzentration des Stoffes in der Extraktphase}}{\text{Konzentration des Stoffes in der Raffinatphase}}$$

Der Quotient aus den Verteilungskoeffizienten der beiden Kohlenwasserstoffkomponenten ergibt dann die sogenannte relative Verteilung ($\beta^7)$ 8), die öfter auch als Trennfaktor^{1) 2)} bezeichnet wird.

$$\frac{K_{\text{Benzol}}}{K_{\text{n-Heptan}}} = \text{rel. Verteilung } \beta.$$

Dieser Wert β ist charakteristisch für die Extraktionswirkung des eingewogenen Extraktionsmittels. Er ist konzentrationsabhängig. Die ebenfalls angegebenen Benzolgehalte in den extraktionsmittelfreien Phasen (rel. Benzolgehalte in den Phasen) sind ein anderer Ausdruck für die Selektivitätsverhältnisse. Diese Werte stehen mit denen der rel. Verteilung β in folgendem Zusammenhang:

$$\frac{\frac{\text{rel. Benzol der E-phase (\%)}}{100 - \text{rel. Benzol-E-phase (\%)}}}{\frac{\text{rel. Benzol der R-phase (\%)}}{100 - \text{rel. Benzol R-phase (\%)}}} = \text{rel. Vert. } \beta$$

In Tab. 6 ist zu beachten, daß die β -Werte aus den ursprünglichen, nicht abgerundeten Werten für die Verteilungskoeffizienten berechnet, dann aber auf zehntel Prozente abgekürzt wurden. Aus den gleichen Ursachen können sich auch Differenzen zwischen den beiden verschiedenen Berechnungsarten ergeben.

In Abb. 8 werden mit den Werten der Benzolgehalte die Selektivitätswerte der Grenzfläche A sowie die der beiden wasserhaltigen Systeme dargestellt und mit den Systemen mit Dimethylformamid⁵⁾ verglichen. Tab. 7 enthält vergleichbare Werte bei gleichgelagerten Konoden. Aus diesen Vergleichen wird deutlich, daß mit zunehmendem Gehalt an Wasser im Extraktionsmittel sowohl die Verteilungskoeffizienten für Benzol wie die für n-Heptan abnehmen. Da jedoch die des n-Heptans in stärkerem Maße abnehmen, wächst die Selektivität mit zunehmendem Wassergehalt. Die Verteilungskoeffizienten erwiesen sich als konzentrationsabhängig. Sie werden für den Stoff niedriger, dessen Konzentration im Ausgangsgemisch steigt.

Daraus ergibt sich in Tab. 7, daß die Werte des n-Heptans eine den Werten für Benzol entgegengesetzte Tendenz aufweisen. Es resultiert jedoch in allen Fällen ein Absinken der Selektivität mit steigendem Benzolgehalt im Ausgangsgemisch.

7) T. R. SHERWOOD u. R. L. PIGFORD, „Absorption and Extraction“ McGraw-Hill, Book Co. N. Y. 1952, S. 402.

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

Bei gleichem Verhältnis von Wasser zum Alkylformamid ergeben sich beim Dimethylformamid höhere Verteilungskoeffizienten für jeden der beiden Kohlenwasserstoffe. Allerdings ergibt sich für Monomethylformamid eine höhere Selektivität. Dieser Vorteil wird durch die kleineren Verteilungskoeffizienten wieder eingeschränkt.

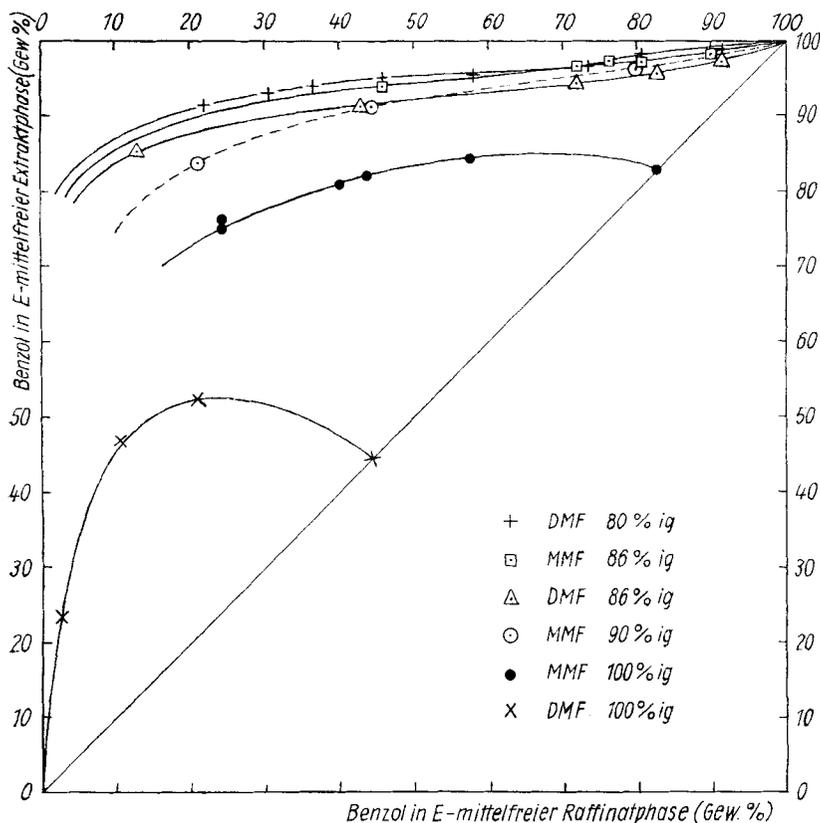


Abb. 8. Systeme Benzol—n-Heptan—Alkylformamid—Wasser
Selektivitätsdiagramm

Das Ausmaß der realen Ausbeute, also das des im Extrakt enthaltenen Anteils des eingewogenen Benzols, hängt nun noch von der Verteilung der Gesamteinwaage auf die beiden Phasen ab.

Allgemein kann der Mengenanteil eines der eingewogenen Stoffe in einer Phase als Produkt aus dem Gehalt dieses Stoffes in der Phase und dem Mengenanteil dieser Phase an der Gesamteinwaage errechnet werden.

Diese Berechnung kann auch mittels des Verteilungskoeffizienten des betreffenden Stoffes erfolgen, wobei ebenfalls die Verteilung der Gesamtmenge auf die Phasen berück-

Tabelle 6

Verteilungswerte im quaternären System Benzol–n-Heptan–Monomethylformamid–Wasser bei 20°C

Verteilungskoeffizienten		rel. Verteilung $\beta^9)$	Benzolgehalt (Gew.-%) in E-mittelfreien Phasen	
K_{Benzol}	$K_{\text{n-Heptan}}$		Rphase	Ephase
System ohne Wasser (Grundfläche A)				
0,64	0,164	3,9	57,3	84,4
0,63	0,104	6,0	43,6	82,3
0,63	0,095	6,6	40,0	81,6
0,61	0,060	10,2	24,2	76,5
0,54	0,058	9,3	24,3	75,0
System mit 90proz. Monomethylformamid				
0,31	0,049	6,4	79,9	96,2
0,31	0,024	12,9	44,5	91,3
0,35	0,018	19,5	21,0	83,9
System mit 86proz. Monomethylformamid				
0,24	0,027	8,6	90,2	98,7
0,22	0,026	8,8	80,8	97,3
0,23	0,021	11,1	76,7	97,5
0,22	0,019	11,5	72,0	96,8
0,23	0,012	19,4	45,6	94,3
für sonstige Konoden				
0,49	0,050	9,7	31,9	81,5
0,22	0,019	11,2	79,2	97,6

sichtigt werden muß. Diese Art der Berechnung erfolgt auf Grund der Beziehungen:

$$a_R = \frac{a_S \cdot 1}{1 + \left(K \cdot \frac{g_E}{g_R} \right)} ; \quad a_E = \frac{a_S \cdot K \cdot \frac{g_E}{g_R}}{1 + \left(K \cdot \frac{g_E}{g_R} \right)}$$

Hierbei bedeuten:

- a die Menge eines Stoffes bzw. einer Komponente des Mehrstoffgemisches,
- g die Gesamtmenge aller Komponenten,
- K den Verteilungskoeffizienten der Komponente a für die Extraktphase (gemäß S. 54).

Die Indices S, E und R geben an, ob der angezeigte Wert sich auf die Einwaage, die „E-phase“ oder die „R-phase“ bezieht.

Ferner gilt $S = E + R$. Der prozentuale Anteil (Tab. 8, Spalte 6) an der Gesamteinwaage eines Stoffes a, der in einer der Phasen enthalten ist, ergibt sich dann durch Kürzung des zutreffenden Bruches durch a_S .

⁹⁾ Die in den Tabellen 6 und 7 für die rel. Verteilung β eingesetzten Werte sind aus den ursprünglichen nicht gekürzten Werten der Verteilungskoeffizienten errechnet worden.

Tabelle 7

Verteilungs- und Selektivitätswerte für vergleichbare Konoden
(für 20°C)Die Werte für Dimethylformamid sind aus einer früheren Arbeit⁵⁾ entnommen oder errechnet worden

Alkylformamidkonzentration im E-mittelgemisch (%); Art des Alkylformamids:	100	100	90	86	86	80	
	MMF	DMF	MMF	MMF	DMF	DMF	
Verteilungskoeffizienten für Benzol (K_{Benzol})	P	—	—	—	—	0,51	0,31
	K	0,64	1,15	0,35	—	—	0,30
	R	0,63	—	0,31	0,23	0,47	0,27
	S	0,54	—	—	0,21	0,35	—
	T	—	—	0,31	0,23	0,32	0,15
	U	—	—	—	0,23	0,28	0,14
Verteilungskoeffizienten für n-Heptan ($K_{\text{n-Heptan}}$)	P	—	—	—	—	0,01	0,006
	K	0,16	0,25	0,02	—	—	0,008
	R	0,10	—	0,02	0,01	0,03	0,012
	S	0,06	—	—	0,02	0,05	—
	T	—	—	0,05	0,03	0,06	0,014
	U	—	—	—	0,03	0,06	0,012
relative Verteilung β (Trennfaktor) ⁹⁾	P	—	—	—	—	39,0	54,8
	K	3,9	4,5	19,5	—	—	38,0
	R	6,0	—	12,9	19,4	14,4	22,2
	S	9,3	—	—	11,5	6,8	—
	T	—	—	6,4	8,8	5,2	15,8
	U	—	—	—	8,6	4,7	11,6

Tab. 8 zeigt eine Zusammenstellung von Ausbeuteberechnungen, für die in Abb. 6 markierten Einwaagepunkte. Da außer bei Punkt R nicht für alle vier behandelten Systeme experimentelle Einzelergebnisse vorliegen, wurden die fehlenden Werte durch graphische und rechnerische Interpolationen gewonnen.

Bei den Mischungen mit Monomethylformamid sind die Gewichtsanteile der Extraktphasen größer als bei denen mit Dimethylformamid, auch bei gleichem Wassergehalt.

Die Ausbeuten sind jedoch unterschiedlich. Für die Einwaagen mit kleinen Benzolgehalten (Punkte P, K und R) sind sie bei gleichem Wasseranteil für das System mit Dimethylformamid größer, während bei den Einwaagen mit höheren Benzolgehalten (Punkte S, T, U) die Ausbeuten des Systems mit Monomethylformamid höher sind. Es müssen dabei aber noch die verschiedenen Reinheitsgrade (Spalte 7) berücksichtigt werden, die mit Ausnahme der niedrigsten Benzoleinwaage für Monomethylformamid günstiger sind.

Tabelle 8
Berechnete Ausbeuten
(Die in Klammern gesetzten Werte sind interpolierte Werte)

Punkt in Abb. 6	Einwaagen		Extraktphasen			
	Art des Extrakt- tionsmittels	Benzol- anteil %	Anteil an Gesamt- einwaage %	Konzentra- tion in Ge- samt-Phase %	Benzol Anteil an Benzol- einwaage %	Anteil in E-mittel- freier Phase %
1	2	3	4	5	6	7
		bei 40% E-mittelanteil in der Einwaage				
P	90% MMF	10	(40,8)	(5,0)	(20,4)	(82,0)
	86% MMF	10	(40,6)	(4,8)	(18,3)	(84,1)
	86% DMF	10	40,0	6,4	25,6	85,8
	80% DMF	10	40,2	4,4	17,9	90,8
K	90% MMF	15	43,6	7,3	21,2	83,9
	86% MMF	15	(42,3)	(7,0)	(19,8)	(89,9)
	86% DMF	15	(41,8)	(9,5)	(26,5)	(87,5)
	80% DMF	15	40,8	6,3	17,3	91,4
R	90% MMF	30	47,1	13,6	21,4	91,3
	86% MMF	30	44,6	10,5	15,6	94,3
	86% DMF	30	43,8	18,5	27,0	91,5
	80% DMF	30	40,0	11,3	15,1	95,0
S	90% MMF	45	(49,0)	(19,9)	(21,6)	(94,8)
	86% MMF	45	47,1	15,4	16,1	96,8
	86% DMF	45	31,0	19,6	13,6	94,6
	80% DMF	45	32,9	12,6	9,3	96,9
T	90% MMF	50	52,8	24,6	25,8	96,2
	86% MMF	50	48,2	17,9	15,8	97,3
	86% DMF	50	23,1	19,0	8,8	96,0
	80% DMF	50	(27,0)	(11,2)	(6,0)	(98,0)
U	90% MMF	55	(54,5)	(27,0)	(26,8)	(97,5)
	86% MMF	55	49,0	20,9	18,6	98,7
	86% DMF	55	15,8	17,7	5,1	98,0
	80% DMF	55	25,2	10,1	4,5	99,2
		bei 60% E-mittelanteil in der Einwaage				
III ₁	95% MMF	20	73,2	15,0	55,0	81,5
III ₂	85% MMF	33	72,9	17,0	37,2	97,6

Die durchweg höchsten Reinheitsgrade zeigen als Wirkung der höheren Wasserzugabe die Einwaagen mit 80proz. Dimethylformamid.

Die beiden Einwaagen gemäß den Punkten III₁ und III₂ zeigen die Auswirkung höherer Extraktionsmittelanteile, die hier das anderthalbfache der Ausgangskohlenwasserstoffmischung betragen. Sowohl der Anteil der E-phase an der Gesamteinwaage wie auch die Benzolausbeute sind höher als die der anderen gleichgelagerten Konoden. Zu beachten ist dabei noch, daß es sich bei III₁ um eine Einwaage mit nur 5% Wasser im Extraktionsmittel handelt.

Anmerkung: Bei Korrektur der vorstehenden Arbeit wurde dem Autor die slowakische Dissertation von JULIUS SUROVY¹⁰⁾ bekannt, in der einige der hier mitgeteilten Ergebnisse vorweggenommen sind.

¹⁰⁾ J. SUROVY, N-Monomethylformamid als Extraktionsmittel für die hauptsächlichsten Kohlenwasserstoffe und sein Vergleich mit Diäthylenglykol und Sulfolan. Bratislava 1961.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1964.