

## 9, 11-Oxydo-androstan-dion-(3, 17) (XIII).

24 mg (XII) (Rohprodukt) wurden in 0,5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 0,3 cm<sup>3</sup> 2-proz. CrO<sub>3</sub>-Eisessig-Lösung (= 0,76 Mol CrO<sub>3</sub>) versetzt und 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde noch 0,1 cm<sup>3</sup> CrO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und nochmals 2 Stunden stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der oben beschriebenen CrO<sub>3</sub>-Oxydation. Das Rohprodukt wurde über 600 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol-Gemischen, Benzol und Benzol-Äther (2:1) eluierten Fraktionen waren identisch und gaben nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 12 mg Krystalle. Diese verwandelten sich bei 190—200° in Nadeln, die bei 207—212° schmolzen. Zuweilen wurden auch Krystalle erhalten, die sich bei 203—207° umwandelten und dann bei 211—212° schmolzen. Die spez. Drehung betrug  $[\alpha]_D^{18} = +116,2^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,723$  in Chloroform).

7,270 mg Subst. zu 1,0052 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +0,84^\circ \pm 0,01^\circ$

3,800 mg Subst. gaben 10,50 mg CO<sub>2</sub> und 2,95 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (302,40) Ber. C 75,46 H 8,67%

Gef. „ 75,41 „ 8,69%

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium von Hrn. *F. Weiser*, Basel, ausgeführt, die Ultraviolett-Absorptionsspektren im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*).

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

#### 41. Eine Dialysierkolonne zur Zerlegung von Gemischen niedermolekularer Stoffe.

2. Mitteilung:

##### Die Berechnung von Dialysierkolonnen

von P. von Tavel.

(19. XII. 46.)

Die Entwicklung der Dialysierkolonnen, wie sie von *R. Signer*<sup>1)</sup> beschrieben worden sind, erforderte langwierige Experimente und kostspielige Apparaturen. Es wurde daher früh versucht, die Wirkungsweise solcher Kolonnen zu berechnen, um die experimentelle Arbeit zweckmässig zu disponieren und die Leistungsfähigkeit des Verfahrens kennen zu lernen.

Es wäre naheliegend, für die Berechnung von Dialysierkolonnen von den Arbeiten der *Hertz'schen* Isotopentrennung mittels Gasdiffusion auszugehen<sup>2)</sup>. Verschiedene grundsätzliche Unterschiede zwischen den beiden Verfahren<sup>3)</sup> haben uns aber veranlasst, die Dialysierkolonnen unabhängig von der *Hertz'schen* Theorie zu berechnen.

<sup>1)</sup> Helv. **29**, 1984 (1946).

<sup>2)</sup> Z. Physik **79**, 108 (1932); **90**, 703 (1934).

<sup>3)</sup> Diss. *W. Koestler*, Bern 1941.

## 1. Die Einzelzelle.

a) Der Konzentrationsfaktor  $f$ .

Die Grundlage der Berechnung der Dialysierkolonnen bildet die quantitative Untersuchung der Wirkungsweise einer einzelnen Dialysierzelle. Die Konstruktion und die Arbeitsweise einer solchen Zelle geht aus Fig. 1 der 1. Mitteilung, *Helv.* **29**, 1985 (1946) hervor. Die links gezeichnete Kammer werde von der Gemischlösung, die vorerst nur eine Komponente enthalte, mit der Geschwindigkeit  $v_g$  ( $\text{cm}^3/\text{Min.}$ ) durchflossen. In die andere Kammer trete reines Lösungsmittel ein und die Dialysatlösung mit der Geschwindigkeit  $v_d$  ( $\text{cm}^3/\text{Min.}$ ) aus. Die Konzentration der Gemischlösung sei  $a_0$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), diejenige der Restlösung  $f \cdot a_0$ . Da die Substanzmenge, die mit der Gemischlösung der Zelle zugeführt wird, diese nur zum Teil mit der Restlösung wieder verlässt (die verbleibende Menge tritt mit der Dialysatlösung aus), muss der Konzentrationsfaktor  $f$  zwischen 0 und 1 liegen. Der Gehalt der Dialysatlösung beträgt

$$(1-f) \cdot a_0 \frac{v_g}{v_d} \quad (1)$$

Unter der Annahme, dass der Durchtritt der gelösten Substanz durch die Membran proportional zur Konzentrationsdifferenz zu beiden Seiten erfolgt, kann der Konzentrationsfaktor  $f$  aus den Strömungsgeschwindigkeiten und einer Durchlässigkeitskonstanten  $K$  berechnet werden. Wenn  $n$  das absolute Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten  $v_d/v_g$  bedeutet, wird

$$f = \frac{1-n}{1-n \cdot e^{K/v_d(n-1)}} \quad (2)$$

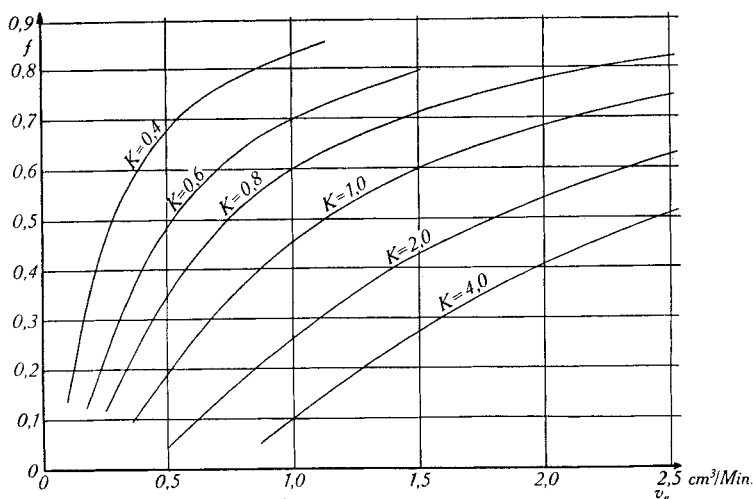


Fig. 1.

Konzentrationsfaktoren als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit in der Gemischkammer. Strömungsgeschwindigkeit in der Dialysatkammer  $1,5 \text{ cm}^3/\text{Min.}$

Im Diagramm der Fig. 1 ist diese Beziehung für verschiedene Werte von  $K$  graphisch dargestellt. Mit zunehmender Geschwindigkeit  $v_g$  der Gemischlösung wächst der Konzentrationsfaktor  $f$  von 0 bis gegen 1. Das heisst, bei mittlerer Strömungsgeschwindigkeit  $v_d$  in der Dialysatkammer kann man je nach Wahl der Geschwindigkeit in der Gemischkammer  $v_g$  nahezu die ganze Stoffmenge, die der Zelle zugeführt wird, entweder in der Restlösung ( $v_g$  gross,  $f \rightarrow 1$ ) oder mit der Dialysatlösung ( $v_g$  klein,  $f \rightarrow 0$ ) aus der Zelle treten lassen.

#### b) Die Durchlässigkeitskonstante $K$ .

Die Durchlässigkeitskonstante  $K$  hängt von der Form und Grösse der Zelle, ferner von der Porosität der Membran und von dem Diffusionskoeffizienten der gelösten Komponente ab.  $K$  wächst proportional zur Membranfläche. Ausserdem wurde experimentell bestimmt, dass  $K$  in der Regel proportional zum Diffusionskoeffizienten ansteigt.

Die Durchlässigkeitskonstante kann nicht ohne weiteres berechnet, dagegen leicht experimentell bestimmt werden. Zu diesem Zwecke lässt man eine Lösung bekannten Gehaltes der Komponente durch eine einzelne Zelle fließen, wie sie in der Dialysierkolonne verwendet wird. Aus der gemessenen Konzentration der Rest- oder der Dialysatlösung lässt sich der Konzentrationsfaktor  $f$  finden. Bestimmt man noch die Strömungsgeschwindigkeiten  $v_d$  und  $v_g$  in den beiden Kammern, so kann mit der Formel 2 die Durchlässigkeitskonstante  $K$  berechnet werden.  $K$  gilt dann für alle Strömungsgeschwindigkeiten in der betreffenden Zelle.

Schnell dialysierende Stoffe haben grosse, langsam dialysierende kleine Durchlässigkeitskonstanten.

#### c) Der Anreicherungsfaktor.

Eine Gemischlösung enthalte zwei Komponenten  $S$  und  $L$  (schnell und langsam dialysierend). Leitet man diese Lösung durch eine Dialysierzelle, so wird in der Restlösung das Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten ein wenig zugunsten der langsamer dialysierenden Komponente  $L$ , in der Dialysatlösung zugunsten der schneller dialysierenden Komponente  $S$  verschoben. Als Anreicherungsfaktor der schneller dialysierenden Komponente  $Y_{S/L}$  im Dialysat bezeichnet man das Mengenverhältnis der Komponenten, wenn diese im Gemisch im Verhältnis 1 zu 1 enthalten waren. Da für jede Komponente der Gehalt der Dialysatlösung stets proportional zu demjenigen der Gemischlösung zunimmt, wird der Anreicherungsfaktor  $Y_{S/L}$  des Dialysates für beliebige Mengenverhältnisse im Gemisch  $q$

$$Y_{S/L} = \frac{1}{q} \cdot \frac{\text{Konzentration } S \text{ in der Dialysatlösung}}{\text{Konzentration } L \text{ in der Dialysatlösung}} \quad (3)$$

Der Anreicherungsfaktor des Dialysates ist umso grösser, je weniger des zugeführten Gemisches die Zelle als Dialysat verlässt. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit der Dialysatlösung wird der Bruchteil des Gemisches, der als Dialysat anfällt, mit zunehmender

Strömungsgeschwindigkeit in der Gemischkammer  $v_g$  kleiner und der Anreicherungsfaktor im Dialysat grösser.

Analog kann der Anreicherungsfaktor der langsamer dialysierenden Komponente  $Y_{L/S}$  im Rest definiert werden. Eine starke Anreicherung an schneller dialysierender Komponente im Dialysat bedingt stets eine geringe Anreicherung an langsam dialysierender Komponente im Rest und umgekehrt.

Das Übertreten von Lösungsmittel aus der Dialysat- in die Gemischkammer<sup>1)</sup> kann im Einzelzellversuch ebenfalls bestimmt werden. Bei mässigen Konzentrationen der Gemischlösung kann diese Erscheinung vernachlässigt werden.

## 2. Die Dialysierkolonne zur Anreicherung der schneller dialysierenden Komponente.

Die Kenntnis der Konzentrationen der Rest- und der Dialysatlösungen in einer einzelnen Zelle bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gestattet, die Dialysatmenge zu berechnen, die in die Vorlage einer Dialysierkolonne fliesst. Die umständliche Berechnung wird dadurch vereinfacht, dass die Apparate, um ihre Konstruktion und Bedienung zu erleichtern, folgende Bedingungen erfüllen:

1. Alle Zellen sind gleich gross und werden mit denselben Strömungsgeschwindigkeiten betrieben.

2. Jeder Verdampfer verdampft kontinuierlich soviel Lösungsmittel, wie in jede Dialysatkammer fliesst.

3. Die Dialysierkolonne wird über lange Zeit mit einer Gemischlösung konstanter Zusammensetzung gespiesen. Die Restlösung aus der ersten Zelle wird gesondert aufgefangen.

Der Fall, wo nur eine beschränkte Gemischmenge zur Verfügung steht, wird auf Seite 341 besprochen.

Eine Dialysierkolonne mit  $Z$  Zellen, wie sie den folgenden Berechnungen zugrunde gelegt ist, zeigt schematisch Figur 2 der Publikation von *R. Signer*<sup>2)</sup>.

### a) Die Ausbeute.

Die Ausbeute gibt an, welchen Bruchteil der Menge einer Komponente, die der Kolonne zugeführt wird, als Dialysat in die Vorlage gelangt. Die Ausbeute kann nur dann leicht bestimmt werden, wenn über lange Zeit stets gleiche Gemischmengen in die Kolonne fliessen. Auf diese Weise wird es möglich, die Stoffmengen, die während einer bestimmten Zeit in die Vorlage fliessen, mit denjenigen in Beziehung zu setzen, die in einer gleichen Zeitspanne der Kolonne zugeführt werden.

<sup>1)</sup> Vgl. *R. Signer*, *Helv.* **29**, 1985 (1946).

<sup>2)</sup> Vgl. *R. Signer*, *Helv.* **29**, 1986 (1946).

## Die Ausbeute P beträgt

$$P = \frac{(1-f)^Z}{A_Z}, \quad (4)$$

wobei Z die Zellenzahl,

f den Konzentrationsfaktor nach Formel 2

und  $A_Z$  eine von f und Z abhängige Grösse bedeuten.

$A_Z$  muss nach der Beziehung  $A_k = A_{k-1} - f(1-f)A_{k-2}$  von  $k = 2$  bis  $k = Z$  entwickelt werden.  $A_0 = A_1 = 1$ .

Für die extremen Werte  $f = 0$  und  $f = 1$  wird  $P = 1$  bzw. 0.

## b) Die Dialysatmenge.

Die Geschwindigkeit, mit der die Gemischlösung der Konzentration  $a_0$  in die Kolonne fliesst, muss gleich der Strömungsgeschwindigkeit in den Dialysatkammern  $v_d$  sein, wenn die oben erwähnten 3 Bedingungen erfüllt sein sollen. Die Dialysatmenge  $T_s$  der Komponente S, die täglich in die Vorlage fliesst, ist daher nach Formel 4

$$T_s = 1440 \cdot a_0 \cdot v_d \cdot \frac{(1-f)^Z}{A_Z} \text{ g/Tag} \quad (5)$$

## c) Der Anreicherungsfaktor.

Wenn die schneller dialysierende Komponente S und die langsamere dialysierende Komponente L im zu trennenden Gemisch im Mengenverhältnis q enthalten sind, so ist der Anreicherungsfaktor des Dialysates

$$Y_{S/L} = \frac{P_L}{q \cdot P_S} \quad (6)$$

## d) Beispiel.

Diese Formeln und ihre Anwendungen lassen sich am besten an Hand eines Beispiels erläutern. Aus einem Gemisch, bestehend aus zwei Komponenten S und L mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten, solle die schneller dialysierende Komponente S angereichert werden. Die Gemischlösung enthalte 10% von jeder Komponente. Die Dialysierkolonne bestehe aus 10 Zellen mit gegebener Membranfläche. Ferner sei angenommen, dass jeder Verdampfer in der Minute  $1,5 \text{ cm}^3$  Lösungsmittel abdampfe.

Die Dialysatmengen und Anreicherungs faktoren können mittels der Strömungsgeschwindigkeit in den Gemischkammern weitgehend verändert werden. Je nach Wahl dieser Geschwindigkeit wird viel oder wenig Dialysat in die Vorlage gelangen und ein schlechter oder guter Anreicherungs faktor erzielt werden.

Zuerst müssen in Versuchen mit einer Einzelzelle die Durchlässigkeitskonstanten  $K_S$  und  $K_L$  bestimmt werden. Die gefundenen Werte sollen für die schnellere Komponente S  $K_S = 2$  und für die langsamere Komponente L  $K_L = 1$  betragen. Aus Fig. 1 lassen sich die Konzentrationsfaktoren  $f_S$  und  $f_L$  für  $K = 2$  und  $K = 1$  bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten in den Gemischkammern entnehmen.

Setzt man die Konzentrationsfaktoren  $f_S$  der Komponente S in die Formel 5 ein, so gewinnt man die Dialysatmengen  $T_s$ , die bei verschiedenen Gemischkammerge schwindigkeiten in die Vorlage fließen. Sie sind in Fig. 2 mit der Kurve B graphisch dargestellt. Analog findet man die Dialysatmengen  $T_L$  für die Komponente L, wie sie Kurve A in Fig. 2 zeigt.

Die Anreicherungs faktoren für jede Strömungsgeschwindigkeit  $v_g$  ergeben sich nun aus dem Quotienten  $T_S/T_L$  (Fig. 2, Kurve C) oder auch direkt aus Formel 6.

Das Diagramm der Fig. 2 zeigt, dass man wie bei der Einzelzelle die grössten Anreicherungs-faktoren bei den kleinsten Dialysatmengen und umgekehrt erhält.

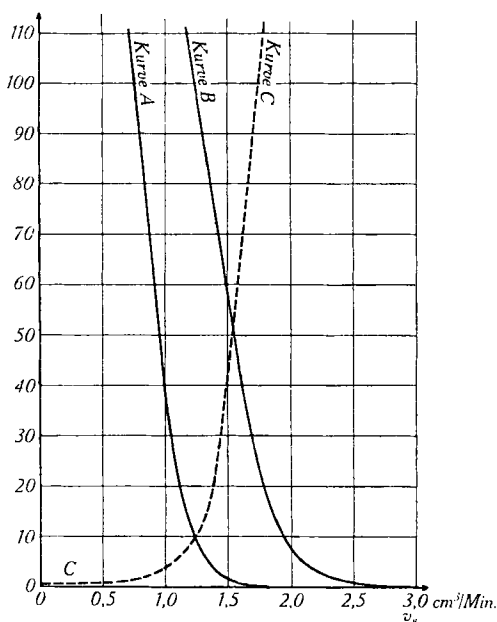


Fig. 2.

Dialysatmengen  $T$  in g (Kurve A und B) und Anreicherungs-faktoren (Kurve C) in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit in den Gemischkammern  $v_g$ .

Beispiel: Zellenzahl: 10.

Strömungsgeschwindigkeit in den Dialysatkammern:  $1,5 \text{ cm}^3/\text{Min.}$

Durchlässigkeitskonstante schnelle Komponente  $K_S = 2$ .

Durchlässigkeitskonstante langsame Komponente  $K_L = 1$ .

Konzentration in der Gemischlösung: Jede Komponente  $10\%$ .

### e) Die Anfangskonzentration.

Die Anreicherung ist unabhängig von der Konzentration der Gemischlösung, die der Kolonne zugeführt wird. Dagegen nimmt die Dialysatmenge proportional mit dem Gehalt der Gemischlösung zu, die in die Kolonne fließt. Es ist daher naheliegend, die Anfangskonzentration möglichst hoch zu wählen. Die Konstruktion der Dialysierkolonnen bedingt aber, dass eine bestimmte Konzentrationsgrenze nicht überschritten werden darf, weil sonst in den ersten Verdampfern Substanz ausgeschieden wird. Die höchst zulässige Konzentration wird durch die Löslichkeit  $a_1$  und die Strömungsgeschwindigkeit in den Gemischkammern  $v_g$  bestimmt. Sie ist also je nach der Einstellung der Kolonne verschieden. Sie beträgt:

$$a_{0 \text{ max.}} = a_1 \cdot f \cdot \frac{v_g/v_d}{1 - \frac{(1-f)^Z}{A_Z}} \text{ g/cm}^3. \quad (7)$$

Die Anfangskonzentration ist bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten  $v_g$  klein und nimmt mit ihnen zu. Die Konzentration der Gemischlösung muss sich nach derjenigen Komponente richten, deren Sättigungsgrenze eher erreicht ist, sei es, dass sie eine geringere Löslichkeit besitzt, oder dass sie in grösserer Menge im Gemisch enthalten ist.

Wird eine Komponente in höchst zulässiger Konzentration in die Kolonne gegeben, so ist ihre täglich in die Vorlage fließende Dialysatmenge

$$T_{\max.} = 1440 \cdot a_1 \cdot v_d \cdot f \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\frac{A_Z}{(1-f)^Z} - 1} \quad (8)$$

Figur 3 zeigt mit den Kurven A und B die graphische Darstellung dieser Beziehung im erwähnten Beispiel mit  $K_S = 2$  bzw.  $K_L = 1$ . Die Anreicherungsfaktoren (Kurve C) sind wieder mit der Formel (6) oder aus dem Quotienten der Dialysatmenge der beiden Komponenten gefunden.

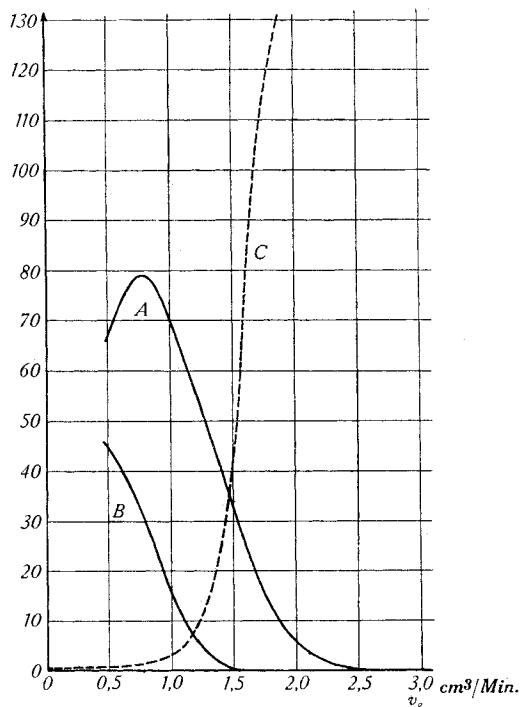


Fig. 3.

Dialysatmengen T in g (Kurve A und B) und Anreicherungsfaktoren (Kurve C) in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit in den Gemischkammern bei beschränkter Löslichkeit. Beispiel: Zellenzahl: 10.

Strömungsgeschwindigkeit in den Dialysatkammern: 1,5 cm³/Min.

Durchlässigkeitskonstante schnelle Komponente  $K_S = 2$ .

Durchlässigkeitskonstante langsame Komponente  $K_L = 1$ .

Konzentration in der Gemischlösung: Jede Komponente 10%.

## f) Die Lösungsmittelmenge.

Das Lösungsmittelvolumen, das täglich verdampft werden muss, um trockenes Dialysat zu erhalten, berechnet sich nach der Formel

$$V = v_d \cdot (Z+1) \cdot 1440 \text{ cm}^3/\text{Tag.} \quad (9)$$

Dieses Volumen ist ein Mass für den Energiebedarf der Kolonne.

## g) Die Trennung einer beschränkten Gemischmenge.

Häufig kann nur eine beschränkte Gemischmenge der dialytischen Trennung unterworfen werden. Die dritte der S. 337 erwähnten Voraussetzungen, die den Berechnungen zugrunde gelegt sind, die Konstanz der Gemischlösung, ist nicht mehr erfüllt. In diesem Fall wird man die Restlösung aus der ersten Zelle in der Regel wieder in das Vorratsgefäss für das zu trennende Gemisch zurückleiten.

Die berechneten Formeln behalten ihre Gültigkeit, ausser dass  $a_0$ , die Anfangskonzentration, nicht mehr konstant ist, sondern sich mit zunehmender Dialysierdauer verändert. Das Mengenverhältnis der Komponenten im zu trennenden Gemisch verschiebt sich mit fortschreitender Dialyse zugunsten der langsamer dialysierenden Komponente L. Wegen der Verarmung der Gemischlösung an Komponente S sinkt allmählich deren Dialysatmenge. Die Abnahme erinnert an die Gesetzmässigkeit des radioaktiven Zerfalls. Nach der Dialysierdauer  $t$  beträgt die Dialysatmenge

$$T_t = T_0 \cdot e^{-C \cdot P \cdot t}, \quad (10)$$

wobei  $T_0$  die Tagesmenge an Dialysat bedeutet, wenn die Gemischmenge nicht abnehmen würde.  $C$  ist eine Konstante, die von der Menge des zu trennenden Gemisches abhängt.

## 3. Die Dialysierkolonne zur Anreicherung der langsamer dialysierenden Komponente.

Die Berechnung der Dialysierkolonnen zur Anreicherung der langsamer dialysierenden Komponente lässt sich analog wie für die schnellere durchführen. Es werden hier nur die Formeln angegeben. Die Bedeutung der einzelnen Zeichen ist bereits erläutert worden.

Die Ausbeute:

$$P_L = \frac{f^Z}{A_Z} \quad (11)$$

Die Anreicherung:

$$Y_{L/S} = \frac{P_L}{q \cdot P_S} \quad (12)$$

Die Dialysatmenge:

$$T_L = \frac{1440 \cdot a_0 \cdot v_g \cdot f^Z}{A_Z} \text{ g/Tag} \quad (13)$$

Die höchst zulässige Anfangskonzentration:

$$a_{0\max.} = \frac{a_1 \cdot (1-f)}{1 - \frac{f^Z}{A_Z}} \text{ g/cm}^3 \quad (14)$$

Die Dialysatmenge bei maximaler Anfangskonzentration:

$$T_L = 1440 \cdot v_g \cdot a_1 \cdot \frac{(1-f)}{\frac{A_Z}{f^Z} - 1} \text{ g/Tag} \quad (15)$$



#### 4. Der Vergleich der Berechnungen mit den Versuchen.

Die Trennung von Natriumchlorid und Natriumsulfat wurde berechnet und mit den Versuchsergebnissen verglichen. Die Dialysierkolonne hatte 5 Zellen mit  $355 \text{ cm}^2$  Membranfläche. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Dialysatkammern betrug  $1,5 \text{ cm}^3/\text{Min}$ . Die experimentellen Resultate wurden auf eine Anfangskonzentration von 1% für jede Komponente umgerechnet.

Fig. 4 zeigt die experimentell gefundenen Mengen an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$ . Die Kurven entsprechen den Dialysatmengen, welche berechnet werden mit dem K-Wert 0,7 für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und dem K-Wert 2,0 für  $\text{NaCl}$ . Die experimentellen Werte liegen mit gewissen Streuungen, welche durch die Versuchsumstände erklärbar sind, auf den theoretischen Kurven. Die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment ist somit erwiesen.

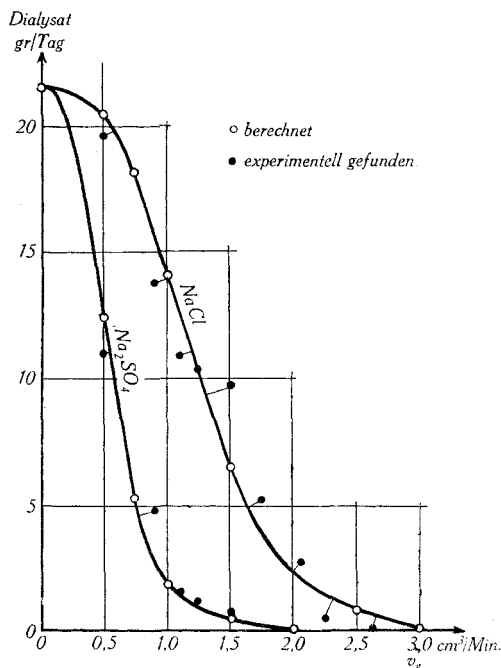


Fig. 4.

Vergleich der Berechnungen mit den Versuchen.

Beispiel: Zellenzahl: 5.

Strömungsgeschwindigkeit in den Dialysatkammern:  $1,5 \text{ cm}^3/\text{Min}$ .

Durchlässigkeitskonstante  $\text{NaCl} = 2$ .

Durchlässigkeitskonstante  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,7$ .

Gemischkonzentration: 1% von jeder Komponente.

In Einzelzellversuchen waren allerdings die Durchlässigkeitskonstanten 1,0 für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 2,8 für  $\text{NaCl}$ . Dieser Unterschied wird zum Teil der Konzentrationsabhängigkeit der K-Werte und dem Durchtritt von Lösungsmittel aus der Dialysat- in die Gemischkammer zuzuschreiben sein.

## 5. Die Leistungsfähigkeit von Dialysierkolonnen.

### a) Der Begriff der Leistungsfähigkeit.

Bei der praktischen Anwendung der Dialysierkolonnen soll meistens nicht nur eine gute Anreicherung erzielt, sondern auch eine genügende Menge gereinigter Substanz gewonnen werden. Die Leistung einer Kolonne wird vorteilhaft durch eine Kurve dargestellt, die angibt, welche Dialysatmenge man bei verschiedenen Anreicherungs-faktoren erhalten kann. In solchen Darstellungen wird zweckmässig auf der Abszisse der Anreicherungs-faktor in logarithmischem Masstab, auf der Ordinate die tägliche Dialysatmenge eingetragen (vgl. die folgenden Diagramme).

Während im Abschnitt 2. d) die Trennung eines bestimmten Substanzgemisches in einer gegebenen Dialysatkolonne berechnet wurde, soll nun versucht werden, zu zeigen, wie sich die Leistung mit der Grösse und der Konstruktion der Kolonne verändert.

### b) Die Membranfläche.

Die Leistungskurve, die sich aus dem oben beschriebenen Beispiel bei maximaler Anfangskonzentration an Komponente S ergibt, ist in Figur 5 als Kurve A dargestellt. Die Kurve gibt die Dialysatmengen für verschiedene Anreicherungs-faktoren, die durch Verändern der Strömungsgeschwindigkeit in den Gemischkammern  $v_g$  eingestellt werden können. Vergrössert man die Membranfläche<sup>1)</sup>, so nehmen die Durchlässigkeitskonstanten K für beide Komponenten proportional zu, was eine Verschiebung der Leistungskurven bedingt. Figur 5 zeigt mit Kurve B die Leistung bei doppelter, mit Kurve C diejenige bei halber Membranfläche. Je grösser die Membranfläche, umso kleiner wird die Anreicherung, die durch Verändern der Geschwindigkeit  $v_g$  bestenfalls erreicht werden kann.

Die Linie D in Figur 5 umhüllt die Schar der Leistungskurven für verschiedene Membranflächen. Sie gibt an, welche Dialysatmengen sich bei verschiedenen Anreicherungs-faktoren für das gegebene Stoffgemisch höchstens erreichen lassen, wenn die Membranfläche und die Strömungsgeschwindigkeit in den Gemischkammern  $v_g$  bei der gegebenen Zellenzahl geeignet gewählt werden.

<sup>1)</sup> Vgl. Diss. H. Hänni, 1944, Bern, S. 44.

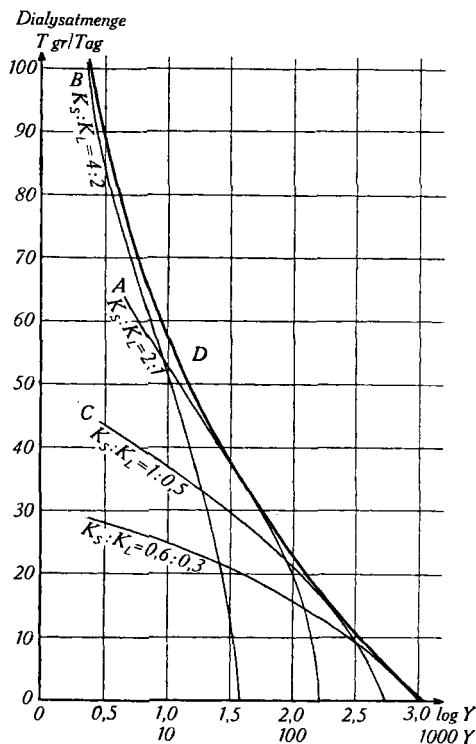


Fig. 5.

Leistung in Abhängigkeit der Membranfläche.

Beispiel: Zellenzahl 10. Anreicherung der schnelleren Komponente.

Strömungsgeschwindigkeit in den Dialysatkammern:  $1,5 \text{ cm}^3/\text{Min.}$

Löslichkeit der schneller dialysierenden Komponente 10%.

Verhältnis der Durchlässigkeitskonstanten  $K_S: K_L = 2:1$ .

Kurve A:  $K_S = 2, K_L = 1$

Kurve C:  $K_S = 1, K_L = 0,5$

Kurve B:  $K_S = 4, K_L = 2$

Kurve D: Umhüllungskurve Kurven A, B und C.

### c) Die Zellenzahl.

In Figur 6 ist die Linie D aus Figur 5 übernommen. Sie stellt in unserem Beispiel die Linie der besten Leistungen für die Zellenzahl 10 dar. Die Linien E und F sind die entsprechenden Kurven für 5 bzw. 20 Zellen.

Die Zunahme der Zellenzahl erhöht bei gleichen Dialysatmengen die Anreicherungsfaktoren beträchtlich. Die Schnittpunkte der Linien E, F und D mit der Abszisse geben die Grenzwerte der Anreicherungen an, die mit der entsprechenden Zellenzahl höchstens erreicht werden können. Diese betragen  $(K_S/K_L)^2$  oder anders ausgedrückt: Die

Grenzwerte sind gleich dem Quotienten aus den Diffusionskoeffizienten mit der Zellenzahl potenziert. Die Dialysatmenge bei diesen höchsten Anreicherungen ist freilich verschwindend klein. Um sie zu erhalten, muss die Membranfläche sehr klein gehalten werden.

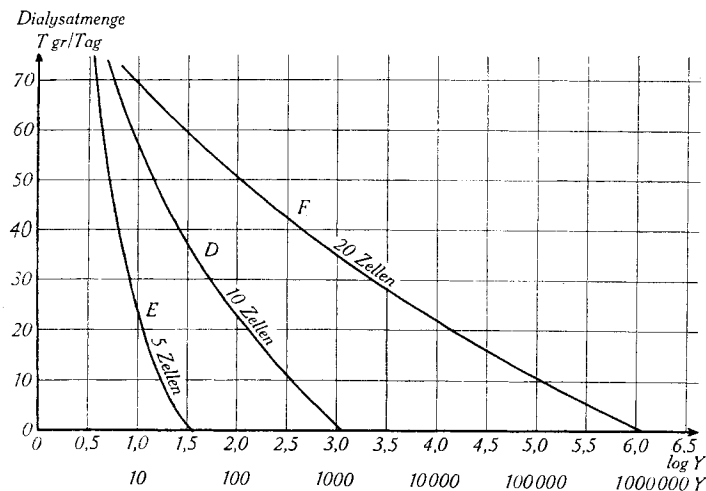


Fig. 6.

Leistung und Zellenzahl.

Beispiel: Anreicherung der schnelleren Komponente.

Zellenzahl: 5, 10 und 20.

Verhältnis der Durchlässigkeitskonstanten  $K_S$ :  $K_L = 2:1$ .

Löslichkeit der schnelleren Komponente 10%.

Strömungsgeschwindigkeit in den Dialysatkammern:  $1,5 \text{ cm}^3/\text{Min}$ .

Um den Anreicherungsfaktor einer Trennung zu vervielfachen braucht nicht unbedingt die Zellenzahl gesteigert zu werden. Die Dialyse kann man auch mehrmals wiederholen und jeweils das Dialysat erneut der Dialyse unterwerfen. Die Erhöhung der Zellenzahl liefert aber bessere Ausbeuten. In jeder Dialyse wird das zu trennende Gemisch in zwei Fraktionen zerlegt, in das Dialysat und den Rest. Es zerfällt in umso mehr Fraktionen, je häufiger es dialysiert wird. Man erkennt leicht, dass eine Dialyse in einer vielzelligen Kolonne eine bessere Ausbeute geben muss als wiederholte Dialysen in kleinen Kolonnen.

#### d) Die Strömungsgeschwindigkeit in den Dialysatkammern.

Die Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit in den Dialysatkammern  $v_d$  vergrößert die Dialysatmenge aber nicht die Anreicherung. Wie aus der Gleichung 5, der Formel für die Dialysatmenge,

hervorgeht, nimmt die Dialysatmenge proportional mit  $v_d$  zu. Will man bei gleichbleibendem Anreicherungsgrad grössere Dialysatmengen mit wachsender Dialysatgeschwindigkeit erhalten, so müssen die Membranfläche (bzw. die Durchlässigkeitskonstanten) und die Strömungsgeschwindigkeit in den Gemischkammern  $v_g$  proportional zu  $v_d$  vergrössert werden, damit sich der Konzentrationsfaktor  $f$  nicht ändert. Mit zunehmender Dialysatgeschwindigkeit  $v_d$  nimmt der Energiebedarf der Kolonne proportional zu.

#### e) Die Verjüngung der Zellen.

Die Konzentrationen in den Gemischkammern nehmen gegen die Vorlage hin allmählich ab. Da eine Zelle nur dann voll ausgenützt ist, wenn eine gesättigte Lösung in ihre Gemischkammer fliesst, werden die Zellen einer Kolonne gegen die Vorlage hin immer schlechter ausgenützt. Diesem Nachteil kann dadurch begegnet werden, dass man die Zellen gegen das Ende hin kleiner macht und die Membranfläche und die Strömungsgeschwindigkeiten in gleichem Masse abnehmen lässt, damit die Konzentrationsfaktoren in allen Zellen gleich bleiben. Mit dieser Konstruktionsart können viel Apparate- und Energiekosten erspart werden.

Diese Massnahme ist übrigens schon beim *Hertz'schen* Gasdiffusionsverfahren zur Gewinnung von Uran 235 angewandt worden<sup>1)</sup>.

#### f) Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten.

Um die Berechnungen anschaulich wiederzugeben, wurde in den Beispielen ein sehr günstiges Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der schnelleren und langsameren Komponente von 2:1 gewählt, wie es etwa beim Substanzpaar Natriumchlorid und Natriumsulfat vorliegt. In der Praxis liegen die Diffusionskoeffizienten der zu trennenden Stoffe meistens viel näher beieinander. Leistungen, wie sie die Figuren 5 und 6 zeigen, werden deshalb die Ausnahme bilden.

Figur 7 zeigt die optimalen Leistungen für verschiedene Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten, wie sie durch geeignete Wahl der Membranfläche und der Strömungsgeschwindigkeit in den Gemischkammern in einer 10-Zellen-Dialysierkolonne erreicht werden können. Die Linie D ist wieder zum Vergleich der Figur 5 entnommen. Im Diagramm wird deutlich, wie stark die Anreicherung abnimmt, sobald die Diffusionskoeffizienten sich nicht mehr wesentlich von einander unterscheiden. Man erkennt auch, dass der Grenzwert der Anreicherung gleich dem mit der Zellenzahl potenzierten Quotienten der Diffusionskoeffizienten ist.

---

<sup>1)</sup> Vgl. Atomic Energy, a General Account of the Development of Methods of using Atomic Energy for Military Purposes under the Auspices of the United States Government, Reprinted by His Majesty's Stationary Office, London 1945, S. 103—111.

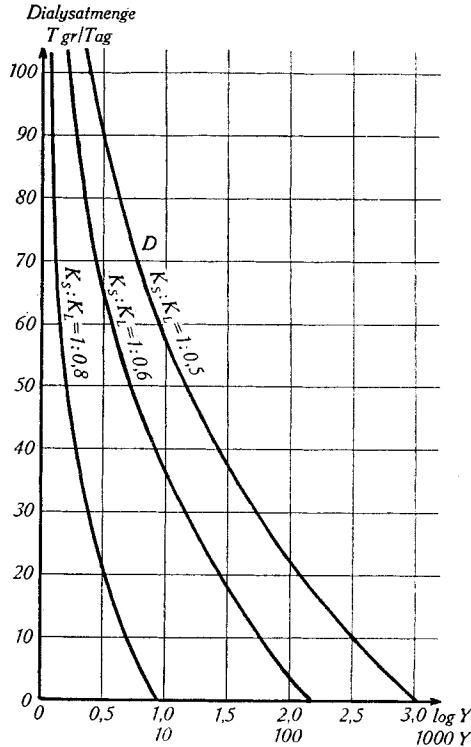


Fig. 7.

Leistung und Verhältnis der Durchlässigkeitskonstanten.

Beispiel: Anreicherung der schnelleren Komponente. Zellenzahl 10.

Strömungsgeschwindigkeit in den Dialysatkammern:  $1,5 \text{ cm}^3/\text{Min}$ .

Löslichkeit der schnelleren Komponente 10%.

Verhältnis der Durchlässigkeitskonstanten

$K_S:K_L = 1:0,5, 1:0,6, 1:0,8$ .

## 6. Anwendungsmöglichkeit des dialytischen Trennverfahrens.

Das dialytische Trennverfahren wird überall da gute Dienste leisten, wo aus Gemischen einzelne Komponenten anzureichern sind, deren Diffusionskoeffizienten sich deutlich von denjenigen ihrer Lösungspartner unterscheiden. Sind die Diffusionskoeffizienten nicht bekannt, so bestimmt man an ihrer Stelle die Durchlässigkeitskonstanten in Einzelzellen, wie sie die Dialysierkolonne enthält. Eine rohe Beurteilung der Anreicherungsmöglichkeit gestattet die Regel, dass die höchste erreichbare Anreicherung, freilich für die Dialysatmenge 0, gleich dem Quotienten der Diffusionskoeffizienten oder der Durchlässigkeitskonstanten mit der Zellenzahl potenziert ist. Sind die Diffusionskoeffizienten einander allzu ähnlich, so kann man eine Anreicherung durch Erhöhen der Zellenzahl erzwingen. Es bleibt

dann zu beurteilen, ob sich die dadurch vermehrten Apparat- und Energiekosten lohnen.

### Zusammenfassung

1. Die Wirkungsweise der *Signer*'schen Dialysierkolonne lässt sich berechnen. In einer einzelnen Dialysierzelle, wie sie mehrfach in der Dialysierkolonne enthalten ist, wird die Durchlässigkeitskonstante der Zelle für jede Komponente bestimmt. Mit den angegebenen Formeln können, wie in einem Beispiel gezeigt worden ist, die Ausbeute, die Dialysatmenge für jede Komponente und die Anreicherung berechnet werden.

2. Die Berechnungen sind mit den experimentellen Ergebnissen einer Trennung von Natriumchlorid und Natriumsulfat verglichen worden und haben sich als richtig erwiesen.

3. An einem Beispiel ist quantitativ dargelegt worden, welche Trennungsmöglichkeiten das Verfahren bietet. Der Einfluss der Membranfläche, der Zellenzahl und des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten der zu trennenden Stoffe auf die Leistungsfähigkeit der Dialysierkolonne ist an einem Beispiel erläutert worden.

Die Anreicherung einer Komponente aus einem Stoffgemisch kann fast beliebig gesteigert werden, wenn die Zellenzahl genügend gross gewählt wird. Der Trenneffekt einer Kolonne wird umso kleiner, je weniger sich die Diffusionskoeffizienten der zu trennenden Substanzen von einander unterscheiden.

Herrn Prof. *R. Signer* möchte ich für seine Anregungen und sein Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, aufrichtig danken.

Herr Prof. *H. Hadwiger*, Bern, war mir bei den Berechnungen in freundlicher Weise behilflich, wofür ich ihm bestens danke.

Der *Haco-Gesellschaft*, Gümligen, danke ich für ihre materielle Unterstützung, welche die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Bern, Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie.

---

## 42. Über Thiazolkondensationen mit 1,5-Dibrom-acetylaceton

von Paul Ruggli †, A. von Wartburg und H. Erlenmeyer.

(20. XII. 46.)

Wie *P. Ruggli* † und *A. Becker*<sup>1)</sup> gezeigt haben, gelingt es, ausgehend von Diacetessigester (I) durch Bromierung und Spaltung mit konz. Schwefelsäure zum 1,5-Dibrom-acetylaceton (III) zu gelangen. Die Konstitution dieser Verbindung wurde durch verschiedene Reaktionen sichergestellt. Die Struktur dieses Di-halogendiketons er-

<sup>1)</sup> *A. Becker*, Diss. Basel 1945.