

## Kolonnenkristallisieren

Von Priv.-Doz. Dr. H. SCHILDKNECHT\*) und Dr. H. VETTER\*\*)

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Es wird eine Methode des fraktionierten Kristallisierens und Schmelzens beschrieben, die wie die Kolonnendestillation ein echtes Gegenstromverfahren darstellt. Das neue Trennverfahren kann zur Reinigung von unzersetzbar schmelzbaren, kristallisierenden Verbindungen und zur Trennung von Mischkristallsystemen dienen. Verglichen mit dem Zonenschmelzen führt es sehr viel schneller zu reinen Substanzen, wie Versuche mit Stearylalkohol, Cetylalkohol und 2,4-Dinitrotoluol ergaben.

## Einleitung

Obwohl in der Rektifikation ein auf dem Gleichgewicht Flüssigkeit – Dampf beruhendes Gegenstromverfahren zur Stofftrennung schon lange bekannt ist, fehlte bisher eine analoge Methode für das Phasengleichgewicht fest-flüssig<sup>1)</sup>.

Immerhin ist es beim Zonenschmelzen möglich, die beim Kristallisieren auftretenden Einzeleffekte in einem Arbeitsgang zu multiplizieren und eine zusätzliche Trennung durch entsprechende Aufteilung der Substanz zu bewirken<sup>2)</sup>. Es ist aber meist unmöglich, ohne größeren Aufwand die bisher bekannten Kristallisationsverfahren ohne weiteres kontinuierlich zu gestalten. Frevel und Kressley<sup>3)</sup> beschrieben 1953 eine kontinuierliche Methode der fraktionierten Kristallisation, die indessen kein echtes Gegenstromverfahren darstellt. Kuhn und Thürkauf<sup>4)</sup> beschäftigten sich mit der Möglichkeit, in einem sog. Haarnadelgegenstromverfahren die beim Gefrieren von Wasser eintretende geringfügige Isotopentrennung zu vervielfachen. Eine Apparatur wurde aber nicht angegeben.

Unabhängig davon haben wir ein der Kolonnendestillation entsprechendes Verfahren zur Gegenstrom-Kristallisation entwickelt und erprobt.

## Theoretische Grundlagen

Wir betrachten ein Gemisch zweier Stoffe A und B, die sowohl im schmelzflüssigen als auch im kristallinen Zustand in jedem Konzentrationsbereich miteinander mischbar sind. Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten wird durch das Zustandsdiagramm beschrieben (vgl. Abb. 1).

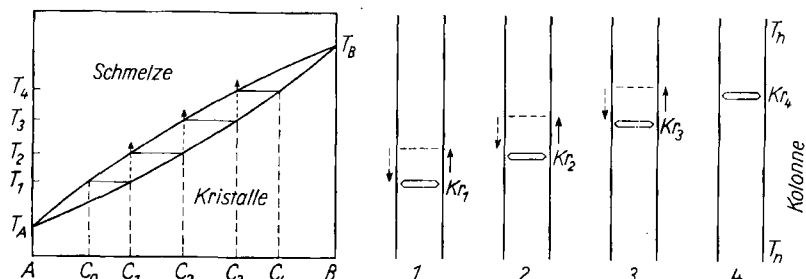


Abb. 1. Schmelzdiagramm eines Stoffgemisches A/B mit Schemazeichnungen einer Trennsäule zu vier aufeinanderfolgenden Zeiten (1, 2, 3 und 4). T<sub>A</sub>, T<sub>B</sub> = Schmelzpunkt der reinen Stoffe A und B; T<sub>1</sub> bis T<sub>4</sub> = Schmelzpunkt von Mischkristallen Kr<sub>1</sub> bis Kr<sub>4</sub>; T<sub>h</sub> = hohe Temperatur, T<sub>n</sub> = niedrige Temperatur an den Kolonnenenden

\*) Vorgetragen auf der Gordon Research Conference on Separation and Purification in New London (New Hampshire, USA) am 28. Juli 1960 und teilweise auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ über „Moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen“ am 27. Oktober 1960 in München.

\*\*) Teil der Dissertation, Erlangen 1960.

<sup>1)</sup> A. Bittel, Chemie-Ing.-Techn. 31, 365 [1959].

<sup>2)</sup> H. Schildknecht u. H. Vetter, Angew. Chem. 71, 723 [1959].

<sup>3)</sup> L. K. Frevel u. L. J. Kressley, AP. 2659761 [1953].

<sup>4)</sup> W. Kuhn u. M. Thürkauf, Helv. chim. Acta 41, 938 [1958].

Daneben ist schematisch eine Kristallisationskolonne angeordnet, in der sich die Schmelze des Stoffgemisches von einem Ort höherer Temperatur (T<sub>h</sub>) zu einem solchen niedrigerer Temperatur (T<sub>n</sub>) (nach unten) bewegt; gleichzeitig wandern die Kristalle des gleichen Stoffgemisches in entgegengesetzter Richtung (nach oben).

Zur Vereinfachung dürfen wir annehmen, daß im Kolonnenenteil mit der Temperatur T<sub>1</sub> aus einer Schmelze mit der Zusammensetzung C<sub>0</sub> sich ein Kristallat Kr<sub>1</sub> abscheidet, das die Zusammensetzung C<sub>1</sub> haben muß. Wird nun eine soeben gebildete Kristall-Lamelle Kr<sub>1</sub> nach oben in das Gebiet höherer Temperatur befördert, so schmilzt diese etwas über dem Punkt mit der Temperatur T<sub>2</sub>. Die entstandene Schmelze mit der Zusammensetzung C<sub>1</sub> wird aber sofort wieder nach unten gedrückt, wodurch aus ihr erneut ein Primärkristallat Kr<sub>2</sub> mit der Zusammensetzung C<sub>2</sub> sich abscheidet, in dem B verglichen mit Kr<sub>1</sub> angereichert ist. Die Kristalle Kr<sub>2</sub> werden nun wieder nach oben befördert, schmelzen wieder und werden als Schmelze zurücktransportiert, wodurch Anlaß für eine Kristallisation Kr<sub>3</sub> bzw. Kr<sub>4</sub> gegeben ist.

So gesehen ist der Trennvorgang sehr vereinfacht dargestellt, jedoch mit dem Vorteil, daß man einsieht, wie durch Multiplikation und gleichzeitigen Verlauf vieler solcher Prozesse (Stufen) höher und tiefer schmelzende Mischungen sich getrennt voneinander an den Kolonnenenden anreichern, und zwar solange, bis die unter totalem Rücklauf betriebene Kolonne sich im Gleichgewicht befindet (s. Abb. 2). Man könnte auch sagen, daß jede Gleichgewichtsmischung sich den ihr durch das Schmelzdiagramm vorgegebenen

Temperaturbereich in der geschlossenen Kolonne sucht, unterstützt durch einen mechanischen Transport der Kristalle in den heißeren und den zwangsläufigen Gegenstrom der Schmelze in den kälteren Kolonnenende. Voraussetzung ist allerdings eine kontrollierte Wärmeführung, mit der man nicht nur die Phasenänderungen ermöglicht, sondern auch die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Schmelztemperaturen an den Kolonnenenden berücksichtigt.

Sind diese Anschauungen richtig, dann spielt die Diffusion in der Schmelze und insbesondere in den Kristallen eine untergeordnete Rolle. Dies hängt allerdings davon ab, wie schnell der Gegenstrom erfolgt, und es ist zu erwarten, daß die besseren Trenneffekte mit geringerer Gegenstromgeschwindigkeit erreicht werden. Im Grenzfall wird man eine Gegenstromgeschwindigkeit erzielen, die gerade so gering ist, daß ein Konzentrationsausgleich durch Rückdiffusion in der Schmelze eben verhindert wird. Erst dann ist es denkbar, daß wegen der nur sehr langsamen Bewe-

gung im Gegenstrom auch die Diffusion in der festen Phase am Stoffaustausch mitwirkt.

Unsere Ergebnisse entsprachen den Erwartungen. Nach vorsichtiger Schätzung ist aus dem Vergleich der Trenneffekte beim Kolonnenkristallisieren und beim Zonenschmelzen auf 15 cm wirksame Kolonnenlänge mit ca. 8 bis

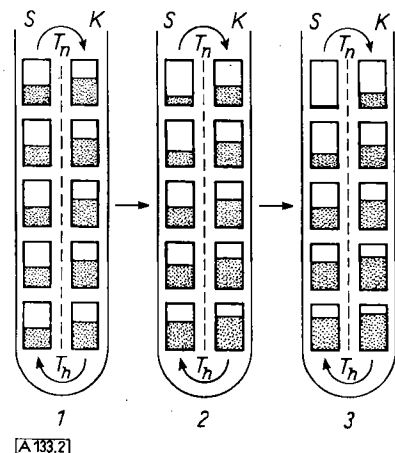


Abb. 2. Schematische Darstellung der Substanzverteilung in der Kristallisationskolonne am Anfang (1) der Trennvorgänge, während derselben (2) und bei totalem Rücklauf der Kolonne (3). S = Schmelze; K = Kristalle; □ = niedrig; ■ = höher schmelzende Komponente eines binären Gemisches (s. Abb. 1);  $T_n$  = niedrig;  $T_h$  = höher temperiertes Kolonnenende

10 Trennstufen zu rechnen (totaler Rücklauf). Dieser Wert ergab sich aus dem Vergleich einer Zonenschmelz-Trennung mit einer Trennung durch Kolonnenkristallisation einerseits und mit einer theoretisch berechneten Zonenschmelz-Trennung andererseits.

### Apparaturen

Für die Gegenstromkristallisation mußte ein Mechanismus gefunden werden, der es erlaubt, die aus der Schmelze gebildeten Kristalle möglichst klein zu halten und gleichmäßig im Gegenstrom zur Schmelze zu bewegen.

Es lag nahe, den Transport der Kristalle mit einer Art Förderschnecke in einem Rohr zu bewirken (Abb. 3a). In vielen Versuchen gelang es aber nicht, einen Kristalltransport und damit den Gegenstrom zu erzielen; die Schmelze mit den darin enthaltenen Kristallen bewegte sich lediglich im Kreise. Mit einer an der Innenwand des Rohres anliegenden Spirale (Abb. 3b) gelang es wohl, die am oberen Rohrende gebildeten Kristalle nach unten zu befördern, doch entstand im mittleren, von der Spirale nicht erfüllten Teil eine Gegenströmung, welche die Kristalle wieder nach oben mitriß. Dann versuchten wir die Kristalle durch Gase zu transportieren (Abb. 3c), erreichten aber nur eine turbulente Durchmischung des Rohrinhalts. Wir führten darauf eine Spirale nur in

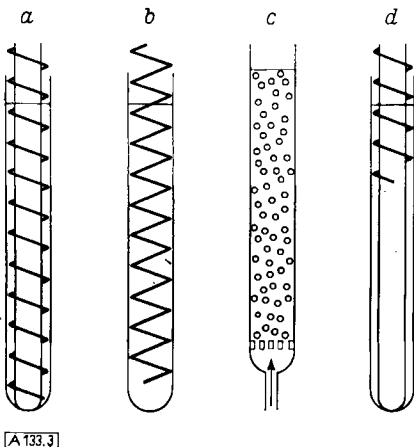


Abb. 3. Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Verwirklichung einer Gegenstromkolonne Schmelze/Kristall

den oberen Rohrteil ein (Abb. 3d) und drehten sie bei feststehendem Innen- und Außenrohr in dem von Kristallbrei erfüllten Ringspalt. Es war beabsichtigt, die nun tatsächlich transportierten Kristalle in den von der Spirale freigelassenen Teil des Ringspalts zu bewegen. Das ließ sich aber nur auf ein kurzes Stück erreichen, da bald Durchbrüche der Schmelze nach oben eintraten.

Die Lösung des Problems war, die Spirale bis zum unteren Ende des Ringspalts durchzuführen und bei feststehendem Innen- und Außenrohr zu drehen. Die Apparatur, wie wir sie zu unseren weiteren Versuchen verwendeten, ist in Abb. 4 und 5 wiedergegeben. Sie besteht aus

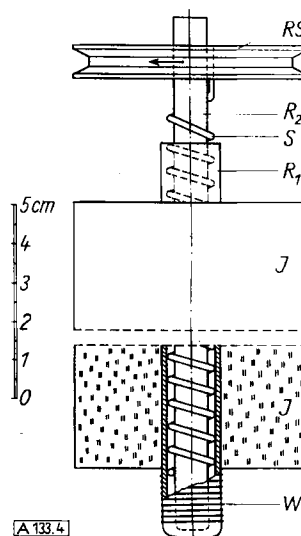


Abb. 4. Schemazeichnung einer einfachen Kristallisationsapparatur

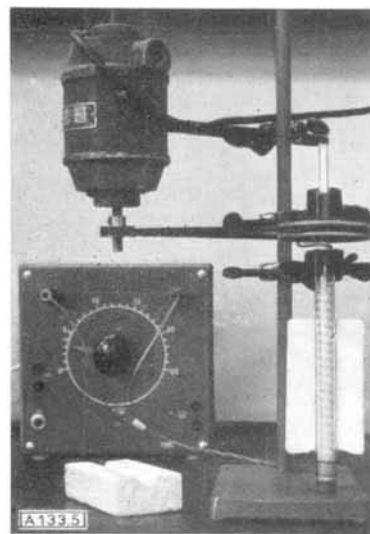


Abb. 5. Kristallisationskolonne mit teilweise entfernter Isolierung, Antriebsmotor und Trafo zur Vorgabe der Heizspannung

zwei ineinandergeschobenen, feststehenden Glasrohren  $R_1$  und  $R_2$ . Im Ringspalt zwischen diesen Rohren befindet sich eine genau passende, mit einer Riemenscheibe RS verbundene Spirale S aus Remanitstahl. Das Rohr  $R_1$  ist mit einem Isoliermantel J versehen, um eine möglichst gute Annäherung an eine adiabatische Arbeitsweise zu erzielen. Da für höher schmelzende Substanzen diese Isolierung nicht ausreicht, ist eine zusätzliche Kolonnenheizung vorgesehen, die zweckmäßig als Gefällheizung nach Kortüm und Bittel<sup>5)</sup> ausgeführt wird. Die Schmelzwärme wird am unteren Kolonnenende durch eine Heizwicklung W aus Widerstandsdraht zugeführt, die Kristallisationswärme am oberen Kolonnenende durch Veränderung der Isolierung oder durch

<sup>5)</sup> G. Kortüm u. A. Bittel, Chemle.-Ing.-Techn. 28, 40 [1956].

einen Kühlmantel abgeführt. Die Spirale treibt man über einen Keilriemen durch einen regelbaren Motor an. Bei den von uns untersuchten Substanzen lag die günstigste Drehzahl bei etwa 80 bis 150 U/min.

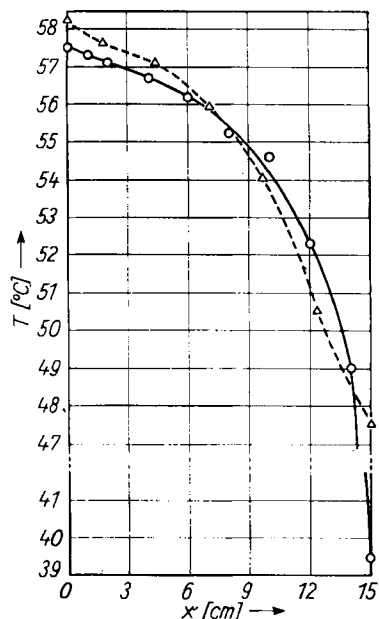
Für kontinuierliches Arbeiten versteht man die Apparatur mit einem Zulauf im mittleren Teil und je einem Entnahmestutzen zur Produktentnahme am oberen und unteren Ende. Erste Versuche mit dieser Arbeitsweise waren ebenfalls erfolgreich<sup>6)</sup>.

### Versuche

Die Versuche wurden unter totalem Rücklauf, also ohne Zuführung von Ausgangsmaterial oder Produktenentnahme während des Prozesses, ausgeführt. Gearbeitet wurde mit etwa 7 bis 10 g Substanz in einer wirksamen Kolonnenlänge von 13 bis 15 cm. Nach Beendigung der Versuche haben wir den Kristallbrei in der Kolonne abgeschreckt und über die ganze Länge der Substanz Schmelzpunkte genommen. Die Ergebnisse sind als Schmelzpunktskurven (Schmelzpunkt gegen Abstand  $x$  vom unteren Ende der Kolonne) graphisch dargestellt.

#### Reinigung von Stearylalkohol

Stearylalkohol (ohne Reinheitsangabe, Fp 55 °C) diente als Testsubstanz. Die Ergebnisse konnten sehr gut reproduziert werden. Außerdem wurde zum Vergleich und zum Beweis, daß ein Mischkristallsystem vorliegt, das gleiche Ausgangsmaterial zonenschmolzen. Abb. 6 zeigt die Schmelzpunktskurve, wie sie nach 1,5-stündiger Kolonnenkristallisation bei einer Drehzahl der Spirale von 120 bis 150 U/min erhalten wurde (ausgezogene Kurve). Die



[A 133.6]

Abb. 6. Schmelzpunktskurven entlang eines umkristallisierten Stabes aus Stearylalkohol

— nach 1,5-stündigem Kolonnenkristallisieren  
- - - nach 6-tägigem Zonenschmelzen

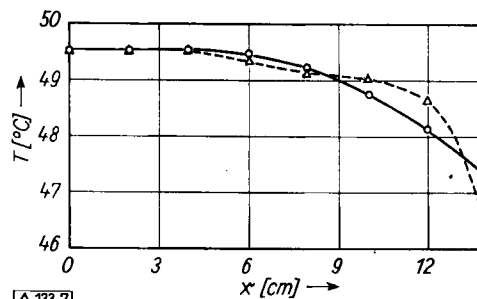
beim Zonenschmelzen nach 20 Zonendurchgängen mit 1 mm/h in einer Mikroapparatur<sup>2)</sup> (Laufzeit 6 Tage) erhaltene Schmelzpunktsverteilung gibt die gestrichelte Kurve wieder. Demnach ist die höher schmelzende Substanz beim Zonenschmelzen besser angereichert worden, doch führte die Kolonnenkristallisation zu einer weit besseren Anreicherung der niedriger schmelzenden Verunreinigung im oberen Ende der Kolonne.

#### Fraktionierung von Cetylalkohol

Das als „chemisch rein“ bezeichnete Ausgangsprodukt hatte einen Schmelzpunkt von 49,0 °C. Hier wurde neben einer Vergleichsreinigung durch Zonenschmelzen eine Fraktionierung der beim Kolonnenkristallisieren erhaltenen Anteile vorgenommen.

<sup>6)</sup> H. Schildknecht u. K. Maas, unveröffentl.

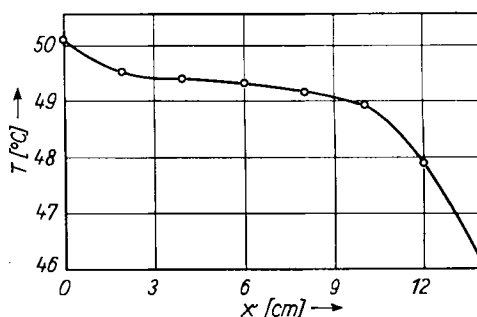
6,8 und 7,1 g Rohprodukt wurden in 2,5 bzw. 1,5 h mit einer Drehzahl der Spirale von ca. 80 U/min kristallisiert (Abb. 7, ausgezogener bzw. gestrichelter Kurvenzug).



[A 133.7]

Abb. 7. Schmelzpunktsverlauf entlang eines durch Kolonnenkristallisieren umgeschmolzenen Stabes aus Cetylalkohol

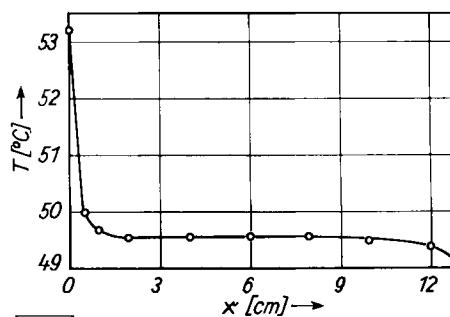
Trennzeiten: — 2,5 h; - - - 1,5 h



[A 133.8]

Abb. 8. Schmelzpunktsverlauf eines Stabes aus vorgereinigtem Cetylalkohol nach 1,5-stündigem Kolonnenkristallisieren

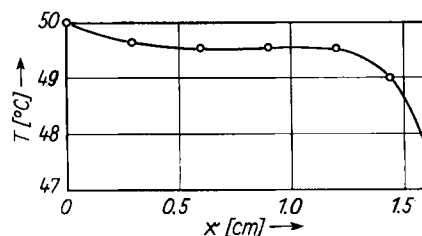
Die unterhalb 49,4 bzw. 49,3 °C schmelzenden Anteile (3,3 + 3,8 g) wurden erneut in der Kolonne während 1,5 h mit 130 U/min kristallisiert (Abb. 8). 2,2 g Substanz mit Fp > 49,4 °C wurde mit den restlichen Teilen der ersten beiden Versuche (3,5 + 3,3 g) vereinigt und 2 h bei einer Drehzahl der Spirale von 150 U/min fraktioniert kristallisiert (Abb. 9). Die Ausbeute an reinem Produkt,



[A 133.9]

Abb. 9. Schmelzpunktsverlauf eines Stabes aus Cetylalkohol nach einer Endreinigung durch Kolonnenkristallisation

Fp 49,6 °C betrug 5,7 g, entsprechend 41 % der insgesamt eingesetzten Substanz. 9,4 % hatten einen Schmelzpunkt, der höher, 49,6 % einen Schmelzpunkt, der niedriger lag als 49,6 °C. Abb. 10 zeigt die Schmelzpunktskurve eines Zonenschmelzlings von Cetylalkohol nach Durchgang von 20 Schmelzzonen mit 1 mm/h.



[A 133.10]

Abb. 10. Schmelzpunktsverlauf eines Zonenschmelzlings aus Cetylalkohol nach 20 Zonendurchgängen

### Reinigung von 2,4-Dinitrotoluol

Ein Praktikumspräparat wurde einer 1,5-stündigen Kolonnenkristallisation unterzogen. Die erhaltene Schmelzpunktskurve zeigt Abb. 11. Der reine Teil war hellgelb, das unreine Ende dunkelbraun gefärbt. Aus dem waagerechten Verlauf der Schmelzpunktskurve im linken Teil des Diagramms und dem daran anschließenden steilen Abfall nach rechts ist zu entnehmen, daß die in dem Präparat enthaltene Verunreinigung mit 2,4-Dinitrotoluol keine Mischkristalle bildet.

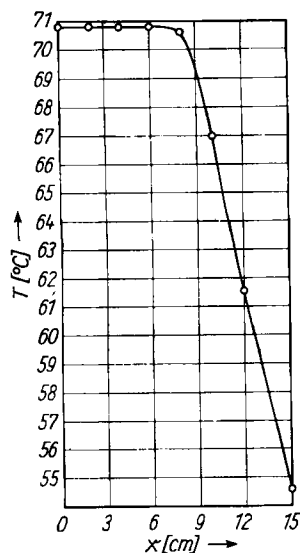


Abb. 11.  
Schmelzpunktsverlauf entlang  
eines kolonnenkristallisierten  
Stabes aus 2,4-Dinitrotoluol

[A 133, 11]

### Diskussion

Wegen der Analogie zur Gegenstromdestillation können die für diese geltenden Prinzipien sinngemäß auf die Gegenstromkristallisation von Mischkristallsystemen angewandt werden. Scheiden sich aus einer Mischschmelze von Stoffen die reinen Komponenten ab, dann genügt eine einzige Trennstufe, um die Trennung in reine Komponente und Eutektikum zu erreichen. In einem Arbeitsgang kann beliebig viel Substanz durchgesetzt und das reine Produkt bzw. das Eutektikum an den Enden der Kolonne abgenommen werden. Gewisse Schwierigkeiten bei der Bearbeitung solcher Systeme ergeben sich daraus, daß — denkt man sich das Gemisch in der Kolonne in reinen Stoff und Eutektikum

getrennt — zur Aufrechterhaltung dieses Zustandes kein Temperaturgradient an der Kolonne anliegen darf, sondern an der Grenze zwischen reiner Komponente und Eutektikum ein dem Unterschied der Schmelztemperaturen entsprechender Temperatursprung auftreten müßte. Aus verschiedenen Gründen ist das nicht möglich: der Gegenstrom wie auch die Wärmeleitfähigkeit der Kolonne und des in ihr enthaltenen Materials zielen auf eine „Einebnung“ dieses Temperatursprunges. Man wird also keine säuberliche Trennschicht zwischen reiner Komponente und Eutektikum erhalten, sondern beide werden, entsprechend den Möglichkeiten zur Überbrückung des Temperatursprunges, längs eines mehr oder weniger großen Übergangsbereiches ineinander übergehen.

Zusammenfassend darf man daraus schließen, daß immer, wenn man es mit kleinsten Mengen zu tun hat, die bisher beschriebenen Methoden des Zonenschmelzens und normalen Erstarrens<sup>7)</sup> angebracht sind; sei es zur Trennung und Reinigung im mg-Bereich durch Mikrozonenschmelzen<sup>2)</sup> oder gar zur Anreicherung von  $\gamma$ -Mengen durch normales Erstarren<sup>8)</sup>. Auch die Reinstdarstellung von Substanzen wird den Zonenschmelzmethode vorbehalten bleiben. Zur rationellen Reinigung und Trennung von größeren Mengen wird man aber das Kolonnenkristallisieren anwenden.

Seine besonderen Vorteile liegen in der Möglichkeit der kontinuierlichen Ausführung und der gegenüber dem Zonenschmelzen wesentlich höheren zeitlichen Leistung. Für vergleichbare Mengen und einen vergleichbaren Trenneffekt haben wir ermittelt, daß das Zonenschmelzen einen 100-mal größeren Zeitaufwand erfordert, daß also ein durch Kolonnenkristallisieren in 2,5 h erreichter Trenneffekt durch Zonenschmelzen erst nach zehn Tagen erzielt wird.

Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch Beihilfen finanzieller und sachlicher Art der Max-Buchner-Stiftung, des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, wofür wir herzlich danken.

Eingegangen am 6. März 1961 [A 133]

<sup>7)</sup> H. Schildknecht, Habilitationsschrift, Erlangen 1959.

<sup>8)</sup> H. Schildknecht, G. Rauch u. F. Schlegelmilch, Chemiker-Ztg. 83, 549 [1959].

## Die kombinierte Gaschromatographie und Aktivitätsmessung $^{14}\text{C}$ - und $^3\text{H}$ -markierter Substanzen

Von Dr. H. W. SCHARPENSEEL

Institut für Bodenkunde der Universität Bonn

Die Radiogaschromatographie  $^{14}\text{C}$ - und  $^3\text{H}$ -markierter Substanzen eignet sich zur Identifizierung und Kontrolle bestrahlungsmarkierter Verbindungen, zur Untersuchung radiochemischer Präparate, organischer Reaktionen und ihrer Mechanismen und biochemischer Reaktionsketten sowie zum Studium von Isotopeneffekten. Zur Messung dient die Kombination von Gaschromatograph mit Durchflußionisationskammer und Vibrationselektrometer bzw. mit einem Durchfluß-Proportionalzählrohr oder dem Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometer. Es wird eine Durchflußionisationskammer beschrieben, die  $10^{-2} \mu\text{C}$   $^{14}\text{C}$  und  $^3\text{H}$  als Grenzaktivitäten zu bestimmen vermag.

Die radiochromatographischen Methoden wurden in letzter Zeit zunehmend ausgebaut<sup>1,2)</sup>. Beim Arbeiten mit durch harte  $\beta$ - oder durch  $\gamma$ -Strahler markierten Verbindungen bietet eine Kombination zwischen gaschromatographischer Trennung und unmittelbar anschließender Aktivitätsmessung der isolierten Fraktionen keine besonderen

Schwierigkeiten. Willard und Mitarb.<sup>3,4)</sup> benutzten eine solche Anordnung bereits 1956 zur Untersuchung der durch Kernrückstoß erzeugten chemischen Reaktionen sowie zur Trennung trägerfreier Bestrahlungsprodukte<sup>5)</sup>, wobei auch minimale Beträge von Nebenprodukten und Artefakten bei

<sup>3)</sup> J. B. Evans u. J. E. Willard, J. Amer. chem. Soc. 78, 2908 [1956].

<sup>4)</sup> A. Gordus u. J. E. Willard, ebenda 79, 4609 [1957].

<sup>5)</sup> J. B. Evans, J. E. Quinlan u. J. E. Willard, Ind. Engng. Chem. 50, 192 [1958].

<sup>1)</sup> H. W. Scharpenseel u. K. H. Menke, Z. analyt. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> H. W. Scharpenseel u. K. H. Menke, ebenda, im Druck.