

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

April 1967

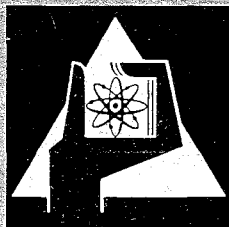
KFK 591

Institut für Heiße Chemie

Reinigung und Trennung anorganischer Salze durch
Kolonnenkristallisation und Zonenschmelzen

Das System $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$

R. v. Ammon



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

SONDERDRUCK aus der Zeitschrift

CHEMIE-INGENIEUR-TECHNIK

Zeitschrift für technische Chemie, Verfahrenstechnik und Apparatewesen

39. Jahrgang 1967

Heft 7

Seite 428-432

Verlag Chemie GmbH · Weinheim/Bergstr.

Reinigung und Trennung anorganischer Salze durch Kolonnenkristallisation und Zonenschmelzen

Das System $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$

Dr. R. v. AMMON

Institut für Heiße Chemie, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe

Reinigung und Trennung anorganischer Salze durch Kolonnenkristallisation und Zonenschmelzen

Das System $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$

DR. R. v. AMMON

Institut für Heiße Chemie, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe

Zur Trennung und Reinigung anorganischer Salze wurde eine Kristallisationskolonne entwickelt und an verschiedenen Salzgemischen des Systems $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ erprobt. Gemische, in denen die Komponenten in großen Konzentrationen vorliegen, sind entsprechend dem Zustandsdiagramm gut in eine reine Komponente und das Gemisch mit Schmelzpunktminimum (46 Gew.-% NaNO_3) zu trennen. Die Trennung ist weit besser, als die mit zehn Durchgängen beim Zonenschmelzen erzielbare. Schlechter war die Effektivität dagegen für die Feinreinigung einer Komponente, die nur geringe Konzentrationen der anderen Komponente enthält. Die erzielten Abreicherungen von rd. 0,05 sind dabei denjenigen, die beim Zonenschmelzen mit wenigen Durchgängen erhalten werden können, unterlegen.

Zur Reinigung und Trennung von kristallisierenden Substanzen wurde vor einigen Jahren von *H. Schildknecht* die Kolonnenkristallisation entwickelt. Sie stellt ein echtes Gegenstromverfahren dar, das auf denselben theoretischen Grundlagen beruht wie etwa die Rektifikation, nur daß hier die Dampfphase mit der festen Phase vertauscht wird. Die Einzelheiten, auch der praktischen Durchführung, sind in der Originalliteratur ausführlich beschrieben worden^{1,2}). Mit der Kolonnenkristallisation wurden von *Schildknecht* und Mitarbeitern beachtliche Erfolge bei der Trennung organischer Substanzgemische erzielt³⁻⁵). *J. Schmid*^{6a)} hat eine ähnliche Methode vor allem zur Trennung petrochemischer Substanzen benutzt.

Analog müssen sich auch anorganische Salze trennen lassen, wie aus den Zustandsdiagrammen vorhergesagt werden kann, falls diese bekannt sind. Nur wird hier die experimentelle Durchführung auf größere Schwierigkeiten stoßen, da die Schmelztemperaturen anorganischer Salze meist erheblich über denjenigen organischer Verbindungen liegen.

Wir haben eine Kolonnenkristallisationsapparatur zur Trennung und Reinigung von Salzschnmelzen gebaut und zunächst mit Nitraten, also mit Schmelzen, die einen relativ niedrigen Schmelzpunkt besitzen und daher am leichtesten zu handhaben sind, erprobt.

Zonenschmelzversuche

Abtrennung einer in geringer Konzentration vorliegenden Komponente

Ob die Trennung eines Systems in seine Komponenten durch Kolonnenkristallisation aussichtsreich ist, wird durch das Zustandsdiagramm des Systems bestimmt, aus dem sich die idealen Verteilungskoeffizienten^{*)} und damit auch Trennfaktoren^{**)} ablesen lassen. Ein Aus-

*) Verteilungskoeffizient k = Verhältnis der Konzentration einer Komponente im Kristallisat zur Konzentration in der Schmelze.

**) Trennfaktor = Quotient aus den Verteilungskoeffizienten von zwei Komponenten.

schnitt des Zustandsdiagramms des Systems $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ mit lückenloser Mischkristallreihe und Schmelzpunktminimum ist in Abb. 1 nach Koller¹⁰⁾ dargestellt. Erst in tieferen Temperaturbereichen, die in Abb. 1 nicht mehr eingezeichnet sind, entmischen sich die Komponenten.

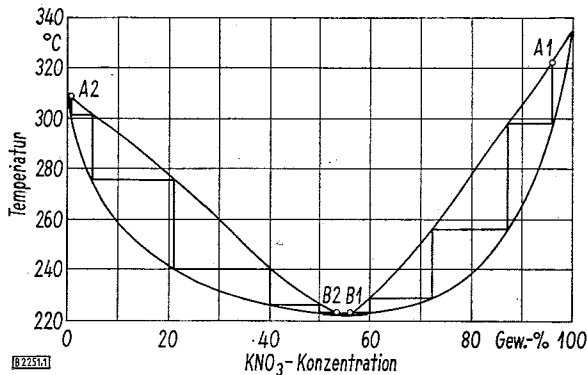


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ (nach Koller¹⁰⁾) mit eingezeichneten Trennstufen der Kolonnenkristallisationsversuche.

Die sich aus dem Diagramm ergebenden Verteilungskoeffizienten k für beide Komponenten sind über den gesamten Konzentrationsbereich in Abb. 2 aufgetragen. Während die k -Werte im Schmelzpunktminimum den Wert 1 annehmen müssen, sind sie — gegenläufig — auf der einen Seite < 1 , auf der anderen > 1 , und zwar muß definitionsgemäß der Verteilungskoeffizient für die bevorzugt auskristallisierende Komponente immer > 1 sein.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von effektiven Verteilungskoeffizienten bei Schmelzgleichgewichten ist das Zonenschmelzen, zumal wenn eine Komponente in geringen Konzentrationen vorliegt. So erhielten französische Autoren für 0,1 Gew.-% NaNO_3 (markiert mit ^{22}Na) in KNO_3 nach einem Zonendurchgang bei 5,8 mm/h einen Verteilungskoeffizienten von 0,28⁶⁾, für 20 Durchgänge einen Abreicherungsfaktor^{***)} von $2,5 \cdot 10^{-4}$ ⁷⁾. Das Ergebnis unseres Versuches bei etwas

Tab. 1. Ab- bzw. Anreicherungsfaktoren beim Zonenschmelzen von $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ -Gemischen verschiedener Zusammensetzung

Anfangskonzentration [Gew.-%]	Verteil.-Koeffizient k	Zahl der Zonendurchgänge n	Geschwindigkeit f [mm/h]	c/c_0
0,1 NaNO_3	0,28 ⁶⁾	10	18	$3,5 \cdot 10^{-3}$
0,1 KNO_3	rd. 0,4	1	10	0,44
0,1 KNO_3	rd. 0,4	10	18	$1,7 \cdot 10^{-2}$
22 NaNO_3	0,39 ¹⁰⁾	10	10	0,34
73 NaNO_3	1,27 ¹⁰⁾	10	10	1,29

anderen Bedingungen bestätigt diese Angaben, vgl. Tab. 1.

Der von uns ausgeführte analoge Versuch mit 0,1 Gew.-% KNO_3 (markiert mit ^{42}K) in NaNO_3 ergab ein etwas schlechteres Resultat (Tab. 1): für einen Zonendurchgang bei 10 mm/h ein c/c_0 von 0,44, ein Wert, der nur wenig über dem idealen Verteilungskoeffizienten liegen dürfte.

***) Ab- (bzw. An-)reicherungsfaktor c/c_0 = Verhältnis von Endkonzentration zu Anfangskonzentration am Schmelzlingsanfang.

Während sich der k_{NaNO_3} -Wert von 0,28 gut in die aus dem Kollerschen Zustandsdiagramm entnommenen Koeffizienten einfügt, ist dies nicht der Fall für den k_{KNO_3} -Wert von 0,44 bei 0,1 Gew.-% KNO_3 , s. Abb. 2. Auffallend ist jedoch, daß beide Werte gut mit einer etwas

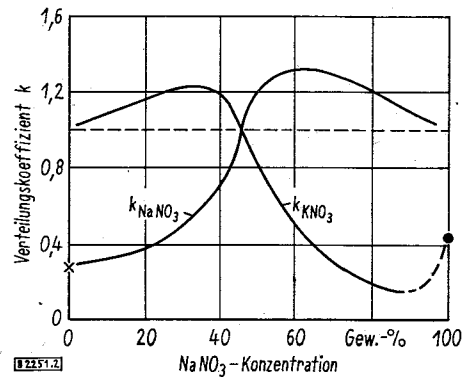


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten k im System $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ nach Abb. 1. (× Wert von Süe et al⁶⁾; • Wert nach eigenen Messungen).

älteren Darstellung des Systems $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ ¹²⁾ übereinstimmen, die von G. Matz¹³⁾ in einer theoretischen Abhandlung über das Zonenschmelzen benutzt wurde: dort ist $k_{\text{KNO}_3} = 0,40$ und $k_{\text{NaNO}_3} = 0,267$. Beide Werte sollen über weite Konzentrationsbereiche konstant sein, da das System als eutektisch betrachtet wird, in dem Liquidus- und Solidus-Linien Geraden sind. Welcher Darstellung der Vorzug zu geben sei, soll hier nicht entschieden werden.

Abtrennung einer in großer Konzentration vorliegenden Komponente

Gute Trennungen von Gemischen, in denen die Partner in großen Konzentrationen nebeneinander vorliegen, sind durch das Zonenschmelzen weit weniger leicht zu erreichen, besonders dann, wenn der Trennfaktor nicht sehr hoch ist (vgl. die theoretische Arbeit von Matz¹³⁾). In der Literatur ist daher auch noch wenig über derartige Trennprobleme berichtet worden. Beispiele sind die Versuche, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ über KNO_3 zu trennen, da Ca^{2+} und Sr^{2+} im KNO_3 -Barren in entgegengesetzten Richtungen wandern⁸⁾, oder UCl_4 aus KCl/UCl_4 -Gemischen anzureichern⁹⁾. Wir unterwarfen in zwei Versuchen $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Gemische mit 22 bzw. 73 Gew.-% NaNO_3 (25 bzw. 75 Mol.-%; markiert mit ^{22}Na) zehn Zonendurchgängen bei 10 mm/h und erhielten dabei die Verteilung der Konzentration über der Schmelzlingslänge, wie sie in Abb. 3 dargestellt ist. Die Ergebnisse entsprechen durchaus den Erwartungen, d. h. am Barrenanfang reichert sich die jeweils höher schmelzende, reine Verbindung an, am Ende ein Gemisch der Zusammensetzung des Schmelzpunktminimums (50 Mol.-% = 46 Gew.-% NaNO_3). Da die Konzentrationen der beiden Ausgangsgemische rechts und links von diesem Minimum in der lückenlosen Mischkristallreihe liegen (s. Abb. 1), muß sich am Beginn des Schmelzlings einmal KNO_3 , im anderen Fall NaNO_3 anreichern. Die Konzentrationsverteilungskurven für NaNO_3 müssen daher gegenläufig sein. Die Ergebnisse von Abb. 3 lassen erkennen, daß die Trennung des NaNO_3 -reichen Gemisches (Kurve II) etwas besser ist als die des KNO_3 -reichen (Kurve I). Die Erklärung hierfür liefern die Trennfaktoren (Abb. 2):

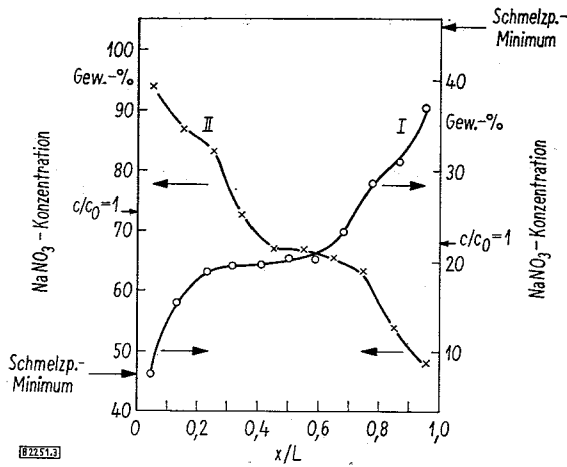


Abb. 3. Zonenschmelzkurven von $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ -Gemischen nach zehn Durchgängen bei 10 mm/h (Wanderungsrichtung der Schmelzzone von links nach rechts)

Kurve I: Ausgangsgemisch 22 Gew.-% NaNO_3 , rechte Ordinate; Kurve II: Ausgangsgemisch 73 Gew.-% NaNO_3 , linke Ordinate. Abszisse: Relative Länge des durchgeschmolzenen Barrens (x = Abstand der Meßstelle vom Barrenanfang, L = Gesamtlänge des Barrens).

für 22 Gew.-% NaNO_3 :

$$\text{Trennfaktor} = k_{\text{KNO}_3}/k_{\text{NaNO}_3} = 1,17/0,39 = 3,00;$$

für 73 Gew.-% NaNO_3 :

$$\text{Trennfaktor} = k_{\text{KNO}_3}/k_{\text{NaNO}_3} = 1,27/0,26 = 4,88.$$

Aus den bei den vier verschiedenen Mischungen erzielten Trennungen wird bei einem Vergleich mit den entsprechenden Verteilungskoeffizienten (Abb. 2) der Unterschied der Trennwirkung des Zonenschmelzverfahrens bei großen und kleinen Konzentrationen erkennbar (s. Tab. 1): während bei der geringen Konzentration der Verteilungskoeffizient um ein Vielfaches übertroffen wird und sich die Verunreinigung weitgehend in einem Bruchteil des Schmelzlings ansammelt, liegt bei großen Konzentrationen über weite Strecken des Barrens praktisch das Ausgangsgemisch vor, und nur an den Enden ist ein Trenneffekt sichtbar, der den Verteilungskoeffizienten nur wenig übertrifft. Um den großen Stofftransport zu bewältigen, sind viele Schmelz- und Kristallisationsvorgänge nötig. Es zeigt sich deutlich, daß die Stärke des Zonenschmelzens in der Feinreinigung liegt, während in großen Konzentrationen vorliegende Komponenten nur sehr unvollkommen oder nur mit großem Zeitaufwand voneinander zu trennen sind. Dazu kommt noch, daß es vom praktischen Standpunkt aus gesehen schwieriger wird, die einzelnen Heizzonen aufeinander abzustimmen, wenn große Schmelzpunktunterschiede entlang dem Zonenschmelzling vorliegen.

Kolonnenkristallisationsversuche

Aufbau der Apparatur

Es wurde eine Kolonne (Abb. 4) verwendet ähnlich derjenigen, wie sie von *Schildknecht* zum Betrieb unter totem Rückfluß beschrieben worden ist^{1,2}. Das Außenrohr *a* aus Pyrexglas (37 cm lang, 18,6 mm Dmr.) enthält am oberen Ende einen Stutzen *b* zum Einfüllen der Substanz und ist oben und unten an einem Stativ *c* befestigt. Durch die Halterung *d* und den schwenkbaren

unteren Halterungsarm läßt sich das Rohr in die Apparatur einsetzen. Die hochkant gewickelte Spirale *e* aus V4A-Stahl mit quadratischem Querschnitt (3×3 mm, Steigung 6,5 mm, 30 cm Länge, 18,3 mm äuß. Dmr.) sitzt auf einem V4A-Stahl Innenrohr *f* (10 mm Dmr.), das von oben festgehalten wird. Die Spirale wird oben von der Antriebsachse *g* geführt, die Lager aus kunststoff-getränktem Graphit *h* besitzt. Die Welle wird von dem Motor *i* über die Keilriemenscheibe *k* angetrieben. Um das Stahlrohr *m* sind drei Widerstandsheizungen gewickelt [Boden- (I_1), Mittel- (I_2) und Kopfheizung (I_3)]. Das Stahlrohr ist innen mit einer dünnen Asbestschicht und nach außen gut mit Asbest und Glaswolle *n* isoliert. In der Isolation und der Heizung sind an drei Stellen Öffnungen *o* angebracht, um den Kristallbrei beobachten zu können. Jede Heizung wird geregelt durch einen Meßwerkregler und den dazu gehörigen Thermofühler, dessen Lötstelle die Glaswand des Außenrohrs berührt.

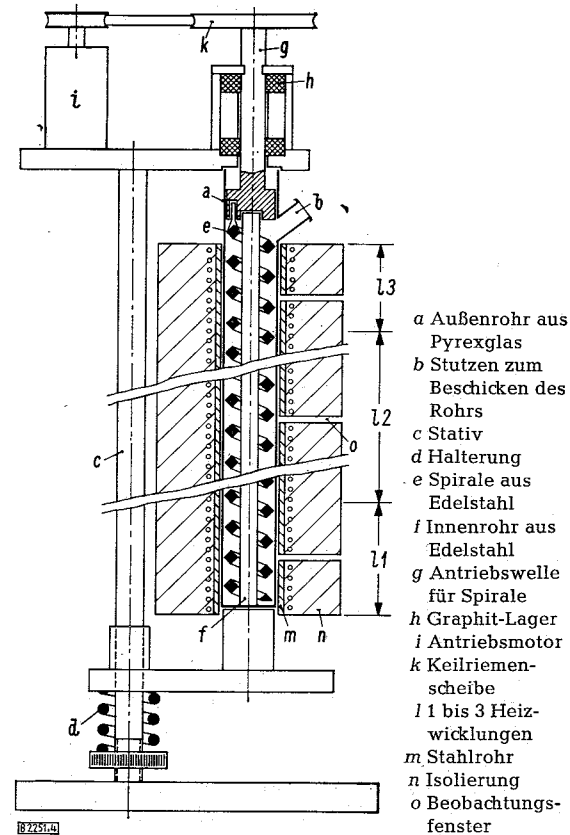


Abb. 4. Kristallisationskolonne

Versuchsbeschreibung

Die Kolonne wird zunächst auf eine Temperatur eingestellt, die etwa 100°C über der Schmelztemperatur des betreffenden Salzgemischs liegt. Dann wird das Rohr mit dem fein verriebenen und gut getrockneten Salz durch den Stutzen *b* bei rotierender Spirale beschickt. Dabei ist eine Zusatzheizung um den obersten Teil der Kolonne von Nutzen, die später abgeschaltet oder weitgehend reduziert werden kann. Ist das Rohr vollständig mit Schmelze gefüllt (rd. 90 g), stellt man die Heizung am Kopf so ein, daß gerade die Kristallisation beginnt. In dem Maße, in dem die Kristalle nun nach unten transportiert werden, trennt sich das Gemisch, was an der Verschiebung der Liquidus-Temperatur am Kopf und am Boden der Kolonne zu erkennen ist. Die genaue Regelung der Temperatur ist dabei von größter Wichtigkeit, damit die Kristallisationsmenge stets etwa die gleiche bleibt. Wir regelten die Temperatur über je zwei Stromkreise so, daß der Heizstrom niemals ganz

abgeschaltet, sondern nur etwas verringert wurde, so daß die Temperaturschwankungen auf $\pm 1,5^\circ\text{C}$ reduziert werden konnten.

Als günstigste Drehgeschwindigkeit der Spirale fanden wir 20 bis 30 U/min. Bei größeren Drehzahlen (50 U/min) verringerte sich der Trenneffekt, wahrscheinlich, weil die Strömungsverhältnisse zu turbulent wurden. Bei noch langsamerer Drehzahl begann der Kristallbrei sich festzusetzen und Pfropfen zu bilden. Offenbar lagen damit die experimentellen Verhältnisse bei unserem Salzsystem anders als bei den Versuchen von *Schildknecht* und *Vetter*¹⁾, die als günstigste Drehzahl 80 bis 150 U/min angeben.

Auch bei unseren verhältnismäßig langsamen Drehzahlen stellte sich das Gleichgewicht in der Kolonne im allgemeinen schnell ein: nach 1 h ließ sich die Trennung beim Gemisch mit 22 Gew.-% NaNO_3 nicht mehr wesentlich verbessern, s. Abb. 5. Sämtliche Versuche wurden unter unendlichem Rücklauf vorgenommen, d. h. der Durchsatz war gleich Null.

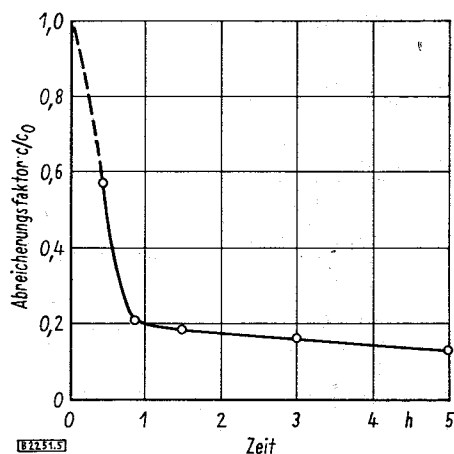


Abb. 5. Abhängigkeit des Abreicherungsfaktors c/c_0 von der Versuchsdauer.

Versuchsauswertung

Im allgemeinen war das verwendete NaNO_3 mit ^{22}Na markiert; nur in einem Falle wurde KNO_3 durch Markierung mit ^{42}K analysiert. Nach Beendigung eines Versuches wurde das Rohr aus dem Heizmantel herausgenommen, wobei die Schmelze schnell erstarrte. Schon rein optisch konnte kurz nach dem völligen Erstarren der Trenneffekt gut beobachtet werden, da KNO_3 -reiche Mischkristalle eine wesentlich niedrigere Entmischungstemperatur als Na-reiche besitzen und somit als große Einkristalle noch klar und durchsichtig aussehen. Die schon zersetzten Mischkristalle sind dagegen polykristallin und damit undurchsichtig. Nach dem Zerschlagen des Rohres wurden Proben entlang dem Barren entnommen, deren spezifische γ -Aktivität am Bohrlochkristall ausgemessen wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Dieselben Gemische, deren Zonenschmelzverhalten wir untersuchten, wurden auch durch Kolonnenkristallisation getrennt. Analog dem Zonenschmelzen reicherte sich an einem Ende der Kolonne (Boden) jeweils die höherschmelzende Verbindung an, am Kopf das Gemisch mit der Zusammensetzung des Schmelzpunktminimums.

Feinreinigung einer Komponente

Einige der erhaltenen Konzentrationsverteilungskurven sind in Abb. 6 dargestellt. Die besten erzielten Abreicherungsfaktoren betragen bei 0,5 Gew.-% NaNO_3 in KNO_3 0,054; bei 0,05 Gew.-% NaNO_3 0,103 und bei 0,5 Gew.-% KNO_3 in NaNO_3 0,067. Diese

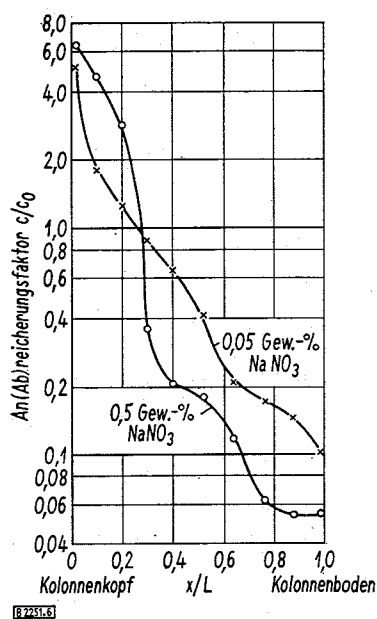


Abb. 6. Konzentrationsverteilung für NaNO_3 entlang der Kolonne bei zwei Kolonnenkristallisationsversuchen mit Schmelzen, die nur geringe Mengen NaNO_3 (0,5 bzw. 0,05 Gew.-%) in KNO_3 enthielten. (x = Abstand der Meßstelle vom Kolonnenkopf; L = Länge der Kolonne.)

Faktoren entsprechen nur wenigen Durchgängen beim Zonenschmelzen (etwa 2 bis 5), was erheblich schlechter ist als die Angabe von *Schildknecht*¹⁾, nach der 15 cm Kolonnenhöhe etwa acht bis zehn Trennstufen beim Zonenschmelzen entsprechen. Da unsere Kolonnenhöhe 25 cm beträgt, wäre eine wesentlich bessere Trennung zu erwarten gewesen. Immerhin kann, wenn man von einer 0,5proz. Mischung ausgeht, durch zweimaliges Kolonnenkristallisieren ein Abreicherungsfaktor von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-2} erzielt werden, wenn nach dem ersten Durchgang das oberste Drittel des Barrens abgetrennt und nicht weiterverwendet wird. Nach *Piann*¹¹⁾ läßt sich beim Zonenschmelzen im Gleichgewicht nach unendlich vielen Zonendurchgängen eine theoretische Stufenzahl S folgendermaßen definieren:

$$k^S = c/c_0$$

(k Verteilungskoeffizient, c Endkonzentration, c_0 Anfangskonzentration).

Eine Kolonne, die unter totalem Rücklauf betrieben wird, entspricht im Gleichgewicht unendlich vielen Durchgängen beim Zonenschmelzen. Nimmt man als

Tabelle 2. Ab- bzw. Anreicherungsfaktoren beim Kolonnenkristallisieren von $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ -Gemischen verschiedener Zusammensetzung

Anfangskonzentration [Gew.-%]	Verteilungskoeffizient k	Drehgeschw. d. Spirale [U/min]	Laufzeit [h]	c/c_0	Trennstufenzahl S [25 cm Kolonnenhöhe]
0,05 NaNO_3	rd. 0,28	23	2	0,103	1,8
0,5 NaNO_3	rd. 0,28	23	2,5	0,054	2,3
0,5 KNO_3	rd. 0,4	23	3,5	0,067	3,0
22 NaNO_3	0,39	23	5	0,13	rd. 4
73 NaNO_3	1,27	23	5	1,365	rd. 5

mittleren Verteilungskoeffizienten die in Tab. 2 angeführten Werte an, so ergeben sich für die Stufenzahl S in unseren Experimenten Werte um 2 und 3.

Mit 22 Gew.-% NaNO_3 erhielten wir die Konzentrationsverteilungskurve I der Abb. 7. Überraschenderweise ergab sich mit 0,13 ein Abreicherungsfaktor, der wesentlich besser ist als derjenige, den wir mit zehn Zonendurchgängen beim Zonenschmelzen erhielten. Er

Trennung eines Gemisches mit 25 Mol.-% (\cong 22 Gew.-%) NaNO_3

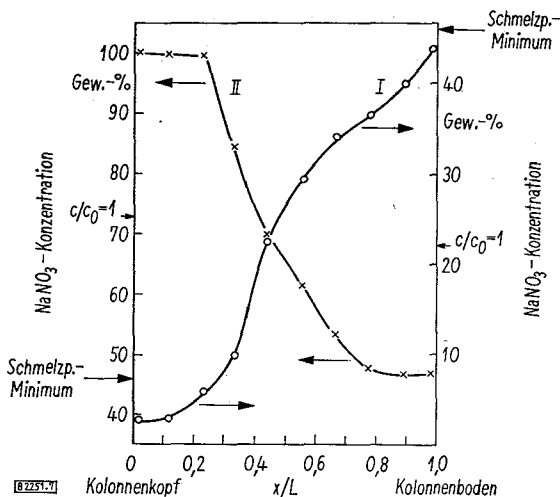


Abb. 7. Konzentrationsverteilung [Gew.-% NaNO_3] entlang der Kolonne (x/L) bei zwei Kolonnenkristallisationsversuchen mit Schmelzgemischen, deren Komponenten in großen Konzentrationen nebeneinander vorlagen (x = Abstand der Meßstelle vom Kolonnenkopf, L = Länge der Kolonne). Kurve I: Ausgangsgemisch 22 Gew.-% NaNO_3 , rechte Ordinate; Kurve II: Ausgangsgemisch 73 Gew.-% NaNO_3 , linke Ordinate.

ist auch noch besser, als nach der oben zitierten Faustregel zu erwarten gewesen wäre (15 cm Kolonnenhöhe \cong 8 bis 10 Zonendurchgänge). Genauso wie bei der Rektifikation läßt sich auch bei der Kolonnenkristallisation die theoretische Bodenzahl aus den Liquidus- und Soliduskurven des Zustandsdiagramms einfach bestimmen (vgl. Abb. 1), allerdings nur dann, wenn – wie in unserem Fall – unter totalem Rücklauf gearbeitet wird. Um zu den Punkten A 1 und B 1 auf der Liquiduskurve zu gelangen, müßte man strenggenommen die Temperatur oder die Zusammensetzung der Schmelze oder des Kristallisats am Kolonnenkopf und -boden messen. Da dies bei unserer Versuchsanordnung nicht leicht möglich ist, beschränkten wir uns darauf, aus der Zusammensetzung des Barrens nach dem völligen Erstarren unter der Annahme, daß Schmelze und Kristalliat etwa im Mengenverhältnis 1 : 1 zueinander stehen, die ungefähre Lage der Punkte festzulegen. Wir kommen so zu einer Trennstufenzahl von rd. 4.

Trennung eines Gemisches mit 75 Mol.-% (\cong 73 Gew.-%) NaNO_3

Ein Kolonnenkristallisationsversuch mit 73 Gew.-% NaNO_3 erbrachte eine noch bessere Trennung als mit 22 Gew.-% (Kurve II in Abb. 7), wie infolge des besseren Trennfaktors zu erwarten war. Die Trennung ist hier sogar so gut, daß am Kolonnenboden der theoretische c/c_0 -Wert für reines NaNO_3 (1,37) annähernd erhalten wurde (1,365). Auch der Wert für die Zusammensetzung des Schmelzpunktminimums ($c/c_0 = 0,63$)

wurde am Kolonnenkopf fast erreicht ($c/c_0 = 0,64$). Bei Trennungen, die so weit in die Spitzen der Schmelzdiagramme vordringen, läßt sich die Trennstufenzahl nur noch sehr ungenau angeben: sie dürfte mindestens fünf bis sechs betragen.

Daß die Trenneffektivität unserer Kolonne bei Gemischen mit geringer Verunreinigungskonzentration so viel schlechter ist als bei großen Konzentrationen, hat apparative Gründe: die Tatsache, daß die Spirale im Kolonnenrohr noch ein Spiel von rd. 0,15 mm besitzt, die Kolonne somit nicht ganz „dicht“ ist, hat zur Folge, daß am Rand immer einige Kristalle mit der Schmelze nach oben entweichen anstatt nach unten transportiert zu werden. Dies bewirkt bei geringeren Konzentrationen eine größere prozentuale Verschlechterung der Effektivität als bei großen Konzentrationen. Es darf wohl angenommen werden, daß bei einer Verringerung des Spiels zwischen Spirale und Rohr, was allerdings einige experimentelle Schwierigkeiten verursacht, eine Verbesserung des Trennfaktors auch bei der Feinreinigung zu erreichen ist.

Es werden jedoch auch die prinzipiellen Unterschiede der beiden Trennverfahren Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren deutlich: bei ersterem werden die Substanzen allein durch diffusionsbedingten Konzentrationsausgleich in der Schmelzzone getrennt, während letzteres ein Gegenstromverfahren ist. Der Vorteil des Kolonnenkristallisierens ist daher der schnelle Stofftransport, der beim Zonenschmelzen, wenn überhaupt, nur unter großem Zeitaufwand zu erreichen ist; sein Nachteil ist die erschwerte Feinreinigung, die andererseits gerade die Stärke des Zonenschmelzens ausmacht. Beide Verfahren können einander also gut ergänzen.

Herrn Prof. Baumgärtner möchte ich für die Anregung und stete Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. Maas aus dem Institut von Prof. Schildknecht (organ.-chem. Institut der Universität Heidelberg) für wertvolle Hinweise und Anregungen sowie Herrn Knobloch für den Entwurf und Bau der Kolonnenkristallisationsapparatur meinen Dank sagen. Eingegangen am 25. Juli 1966 [B 2251]

Literatur

- 1) H. Schildknecht u. H. Vetter, *Angew. Chem.* 73, 612 [1961].
- 2) H. Schildknecht, K. Maas u. W. Kraus, *diese Ztschr.* 34, 697/701 [1962]; vgl. a. H. Schildknecht: *Zonenschmelzen*, Monogr. Nr. 75 zur *Angew. Chemie u. Chemie-Ing.-Technik*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964; S. 61; H. Schildknecht, S. Rößler u. K. Maas, *Glas-Instrumenten-Techn.* 7, 281 [1963].
- 3) H. Schildknecht u. K. Maas, *Wärme* 69, 122 [1961].
- 4) H. Schildknecht, *Chimia [Zürich]* 17, 145 [1963].
- 5) H. Schildknecht, *Z. analyt. Chem.* 181, 254 [1961].
- 6) J. Schmidt, *diese Ztschr.* 35, 410/21 [1963].
- 7) P. Süe, J. Pauly u. A. Nouaille, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 244, 1212 [1957].
- 8) J. Pauly u. P. Süe, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 244, 1505 [1957].
- 9) P. Süe u. A. Nouaille, *Bull. Soc. chim. France* 5, 593 [1958].
- 10) R. v. Ammon, *Nukleonik* 9, 65 [1967].
- 11) A. Köfler, *Mh. Chem.* 86, 643 [1955], zitiert in: E. M. Levin, C. K. Robbins u. H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, p. 331, The American Ceramic Soc. 1964.
- 12) W. G. Pfann, in: *Zone Melting*, John Wiley and Sons, New York 1958, S. 42.
- 13) J. D'Ans u. E. Lax: *Taschenbuch f. Chemiker und Physiker*, 2. Aufl., S. 988, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1949.
- 14) G. Matz, *diese Ztschr.* 36, 381 [1964].