

Die Anwendung hochwirksamer Rektifizierkolonnen im Laboratorium

Von Dr. H. ABEGG, Chur

Seit Jahrzehnten werden dem Chemiker Fraktioniereinrichtungen zur Zerlegung von flüssigen Stoffgemischen für analytische und präparative Zwecke im Laboratorium empfohlen, die sich gewöhnlich bei näherer Betrachtung der physikalischen Grundlagen der Rektifizierung für nur einigermaßen anspruchsvolle Zwecke als völlig unzureichend erweisen. Fast in keinem Werk über organisch-präparative Chemie findet man Angaben über wirklich brauchbare Rektifizierkolonnen. Das ist um so bemerkenswerter, als gerade die konsequent und mit den richtigen Hilfsmitteln durchgeführte destillative Fraktionierung von flüssigen Gemischen in außerordentlich vielen Fällen

eine wesentliche Vereinfachung der Laboratoriumsarbeiten darstellt und häufig den allein gangbaren Weg weist. Es mag zum Teil daran liegen, daß die sinnvolle Anwendung der Rektifizierung wohl mehr als andere Arbeitsmethoden eine eingehende Einarbeitung in die Grundlagen des Verfahrens verlangt, denn jede neue Destillationsaufgabe setzt zunächst die Wahl eines geeigneten Gerätes und eine sorgfältige Festlegung der Arbeitsbedingungen voraus. Zwar sind die physikalischen Vorgänge bei der Rektifizierung weitgehend geklärt¹ und bieten auch dem

¹ W. KUHN, *Helv. Chim. Acta.* **25**, 252 (1942); **26**, 1693 (1943).

Verständnis keine besonderen Schwierigkeiten; sie sind jedoch bisher wohl noch nicht in allgemein ansprechender Form dargestellt worden.

Die außerordentlichen Leistungen moderner Laboratoriumskolonnen entstammen keineswegs irgendwelchen grundlegenden Entdeckungen, sie sind vielmehr die Frucht der logischen und konsequenten Beachtung der physikalischen Grundgesetze der Rektifikation. Im Laufe von Jahrzehnten sind in amerikanischen Laboratorien Kolonnen entwickelt worden, zu deren Verfeinerung später auch deutsche Forscher beigetragen haben, um die Kenntnisse der Zusammensetzung des Erdöls² bzw. der synthetischen Treibstoffe³ erweitern zu können. Bereits fünf Jahre vor Erscheinen der grundlegenden amerikanischen Arbeiten hat E. JANTZEN⁴ drei Grundsätze aufgestellt, die noch heute die gleiche Gültigkeit haben. Sie lauten sinngemäß⁵:

1. Die wirksamste Anreicherung wird bei der Rektifizierung durch einen Gegenstrom-Austauschvorgang zwischen Dampf und Flüssigkeit erzielt.
2. Der Prozeß soll möglichst adiabatisch durchgeführt werden, d. h. Abführung oder Zuführung von Wärme, die eine partielle Kondensation bzw. Verdampfung in der Austauschsäule hervorrufen, sind auszuschalten.
3. Eine reproduzierbare und von subjektiven Fehlern freie Arbeitsweise ist nur bei Einhaltung einer gleichbleibenden Belastung der Kolonne und Anwendung eines definierten Rückflußverhältnisses möglich. Daher sind vollständige Kondensation der Dämpfe am Kolonnenkopf und die mechanische Aufteilung in Rücklauf und Destillat, wenn nur irgend anwendbar, einer partiellen Kondensation mit Hilfe eines Dephlegmators vorzuziehen.

Natürlich ist mit der Präzisierung dieser Grundsätze noch nicht alles gesagt. Gerade die unter 1. erwähnte Forderung nach einem Gegenstrom-Austauschvorgang hat zu zahllosen, mehr oder weniger brauchbaren Vorschlägen geführt. Zudem läßt sich auch bei gewissenhafter Beachtung der Grundforderungen keinesfalls ohne weiteres eine allgemein anwendbare Laboratoriumskolonne entwerfen. Erst die Erfüllung weiterer Bedingungen, die sich auf den einzelnen Fall beziehen, ermöglicht eine genaue Festlegung der Konstruktion und damit auch der für die Charakterisierung wichtigen Kennzahlen.

Es genügen im allgemeinen vier Begriffe, nämlich die theoretische Bodenzahl als Maß der Trennschärfe, der Betriebsinhalt (siehe unten) als bestimmender Faktor für die Größe der Zwischenfraktion und somit für den Mindesteinsatz an Destillationsgut, die Belastbarkeit als Maß für das Durchsatzvermögen

² F. D. ROSSINI, A Decade of Research on the Chemical Constitution of Petroleum (Publ. by Nat. Bur. Stand., Washington 1939).

³ H. KOCH und F. HILBERATH, Brennstoffchem. **22**, 135, 145 (1941); F. HILBERATH, Diss. 8, Kiel 1940.

⁴ E. JANTZEN, Z. angew. Chem. **36**, 592 (1923); Dechema-Monographie Nr. 48, Bd. 5 (1932).

⁵ Vgl. auch: F. HILBERATH, Öl u. Kohle **39**, 875 (1943).

und der Staudruck, der für die Siedetemperatur in der Blase, besonders bei Vakuumdestillationen, maßgebend ist.

Die oben erwähnten Punkte sollen im folgenden näher erläutert werden.

1. Die Austauschsäule

Eine Rektifizierkolonne besteht aus einem senkrechten Rohr, durch welches die Dämpfe eines flüssigen Stoffgemisches von unten nach oben strömen, während das durch Niederschlagen dieser Dämpfe gebildete Kondensat im Gegenstrom zu den Dämpfen durch die Säule von oben nach unten fließt. Die wirksamste Anreicherung der flüchtigsten Komponente am oberen Ende der Kolonne, welche durch Messung der Temperatur oder des Brechungsindex verfolgt werden kann, wird nun dadurch erreicht, daß die Dämpfe mit dem Kondensat, dem sogenannten Rückfluß, in möglichst innige Berührung gebracht werden. Auf eine nähere Erläuterung der dabei stattfindenden Austauschvorgänge muß hier verzichtet werden. Doch gilt ganz allgemein, daß die Trennschärfe, d. h. die maximale Anreicherung der flüchtigsten Komponente, um so besser wird, je wirksamer der Stoffaustausch von Dampf und Flüssigkeit ist. Die Methoden hierzu sind mannigfacher Art. Am gebräuchlichsten ist im Laboratorium die Füllung des Kolonnenrohrs mit sogenannten Füllkörpern, wie RASCHIG-Ringen, Glastropfen, Sattelpfannen, Drahtspiralen usw. Grundlegend für die Wirksamkeit der Füllkörper ist die Ausbildung einer möglichst großen Flüssigkeitsoberfläche pro Raumeinheit der Säule und ein möglichst geringer Strömungswiderstand, um höhere Trennfähigkeit der Füllkörper nicht mit einem zu kleinen Durchsatz erkaufen zu müssen. Theoretisch kann man nun natürlich auch auf die Füllkörper verzichten, indem man die Austauschsäule möglichst eng wählt und den Mangel an Austauschfläche durch große Länge ersetzt. Man kann die Säule auch, zur Vermeidung abnormer Längen, in Form einer Wendel wickeln. Eine derartige, für besondere Zwecke sehr brauchbare Kolonne wurde bereits von E. JANTZEN⁴ vorgeschlagen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Stoffaustausch auf mechanischem Wege zu verbessern. Eine sehr brauchbare Vorrichtung dieser Art wurde nach einem Vorschlag von LESNESNE und LOCHTE⁶, von H. KOCH und F. HILBERATH⁷ in Gestalt der Drehbandkolonne entwickelt, bei welcher ein mit 2000 Umdr./Min. in einem 6-mm-Glasrohr rotierendes Metallband den Stoffaustausch sehr wirksam fördert. (Einzelheiten siehe unten!)

⁶ S. D. LESNESNE und H. L. LOCHTE, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **10**, 450 (1938).

⁷ H. KOCH, F. HILBERATH und F. WEINROTTER, Chem. Fabr. **14**, 387 (1941).

Andere weniger gebräuchliche, weil schwieriger herstellbare Kolonnentypen, wie Kolonnen mit Sprudelböden⁸, STEDMAN-Kolonnen mit Drahtnetzteilern⁹ und Glassiebbodenkolonnen¹⁰ können an dieser Stelle nicht näher erläutert werden, obwohl es sich, besonders bei der letztgenannten, um ausgezeichnete Modelle handelt.

2. Die adiabatische Arbeitsweise

Laboratoriumskolonnen zeigen gewöhnlich nur in einem kleinen Belastungsbereich ihre größte Trennschärfe. Es ist daher darauf zu achten, daß die Summe von Dampf und Flüssigkeit über die gesamte Länge der Austauschsäule annähernd konstant bleibt. Mit anderen Worten: Eine Verdampfung des flüssigen Gemischs durch Wärmezufuhr von außen darf nur im Destillationskolben stattfinden und die aufsteigenden Dämpfe dürfen nur am Kolonnenkopf durch Wärmeentzug niedergeschlagen werden. Die Kolonne muß daher adiabatisch arbeiten, d. h. die Austauschsäule darf weder Wärme aufnehmen noch solche abgeben. Es ist verständlich, daß bei Destillationen oberhalb Raumtemperatur infolge mangelhafter Isolation innerhalb der Säule zusätzliche Kondensationen stattfinden. Durch Summierung dieser Flüssigkeitsmengen mit dem Rücklauf vom Kolonnenkopf wird die Austauschsäule um so stärker belastet, je mehr sich die Flüssigkeit der Blase nähert. Umgekehrt tritt bei Destillationen unterhalb Raumtemperatur durch zusätzliche Verdampfung innerhalb der Austauschsäule eine wachsende Dampfbelastung ein, je mehr sich die Dämpfe dem Kondensator nähern. Man würde demnach bei einer schlecht isolierten Kolonne die optimale Belastung nur in einem kleinen Abschnitt der Säule einstellen können, während die übrige Länge je nachdem unter- oder überbelastet wäre. Bei Destillationen unterhalb Raumtemperatur kann die zusätzliche Verdampfung außerdem noch eine empfindliche Störung des Destillationsgleichgewichts bewirken, wodurch die Wirksamkeit der Kolonne vermindert wird.

Man braucht also eine ausgezeichnete Isolation, die um so besser sein muß, je kleiner die Kolonne ist. Während technische Kolonnen nur eine relativ bescheidene Isolation benötigen, muß bei der Wärmeisolation von Laboratoriumskolonnen ein beträchtlicher Aufwand in Kauf genommen werden, da hier das Verhältnis von Oberfläche der Säule zu Durchsatz sehr groß und damit der prozentuale Wärmeverlust hoch sein kann. Für höhere Ansprüche ist eine einfache Isolation aus Glaswolle, Kieselgur oder

Asbestschnur durchaus ungenügend. Bei Destillationen oberhalb Raumtemperatur ist eine solche Isolation in Verbindung mit einem über die ganze Säulenlänge auf der Außenseite der Isolation angebrachten Heizmantel im allgemeinen ausreichend, doch ist es nicht ganz leicht, die Heiztemperatur dem natürlichen Temperaturgefälle im Innern der Kolonne anzugleichen.

Gewöhnlich werden hochwertige Laboratoriumskolonnen mit einem verspiegelten und mindestens auf 10^{-4} Torr evakuierten Vakuummantel umgeben. Ein derartig hohes Vakuum ist notwendig, da die Isolationswirkung des Vakuums überhaupt erst dann beginnt, wenn die freie Weglänge der Gasmolekeln etwa gleich dem Abstand des Mantels von der Säulenoberfläche ist. Der hierzu notwendige Druck liegt größenordnungsmäßig bei 10^{-2} Torr. Bei kleinen Kolonnen und bei der Destillation von Substanzen mit sehr hohen Siedepunkten können trotz des Vakuummantels zuweilen noch Wärmeverluste entstehen. Hier hilft ein zusätzlicher Heizmantel, dessen Temperatur aber im Gegensatz zu den Kolonnen ohne Vakuummantel nur grob eingestellt zu werden braucht. Bei Destillationen unterhalb Raumtemperatur muß die Isolation natürlich von dem Vakuummantel allein übernommen werden.

3. Der Kolonnenkopf

Kolonnen mit total kondensierendem Kopf und mechanischer Aufteilung des Kondensats in Rückfluß und Destillat sind wegen der sehr viel leichteren Bedienung den mit Dephlegmatoren ausgerüsteten Austauschsäulen vorzuziehen. Während nämlich bei ersteren jedes gewünschte Rückflußverhältnis ohne Verzögerung durch Regulieren der Destillatabnahme mittels eines Hahnes eingestellt werden kann, ist dieses bei Dephlegmatoren nur indirekt durch genaue Einstellung der Kühlung möglich, was naturgemäß eine beträchtliche Schwierigkeit bedeutet. Zwar läßt sich theoretisch bei Anwendung eines Dephlegmators eine etwas höhere Trennschärfe erreichen, doch kann man den gleichen Vorteil auch durch eine geringe Verlängerung der Säule erzielen.

Dagegen haben Dephlegmatoren den Vorteil eines recht kleinen Betriebsinhalts (siehe unten) und man macht von dieser Eigenschaft zuweilen bei Tieftemperatur-Destillationen von Flüssiggasen Gebrauch.

4. Der «theoretische Boden»

Ein «theoretischer Boden» bedeutet bei Kolonnen mit Austauschböden ein Boden, auf dem sich das theoretische Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht eingestellt hat. Die hierbei stattfindende Anreicherung der flüchtigsten Komponente im Dampf ist der Anreicherung der flüchtigsten Komponente bei einmaligem Verdampfen und Niederschlagen gleich.

⁸ K. SIGWART (I. G. Farbenindustrie), DRP angemeldet.

⁹ L. B. BRAGG, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 11, 283 (1939).

¹⁰ H. GROLL, Tagungsbericht der Arbeitsgemeinschaft «Analytische und präparative Feintrennung von Kohlenwasserstoffen», Berlin 1940, S. 71. Vgl. auch: C. F. OLDERSHAW, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 13, 265 (1941).

Bei Kolonnen mit festen oder rotierenden Füllkörpern ermittelt man die Höhe der Säule, welche die gleiche Anreicherung der flüchtigsten Komponente wie ein theoretischer Boden bringt und bezeichnet diese Höhe mit Bodenwert in cm (amerikanisch: H.E.T.P.-Wert = *height equivalent of one theoretical plate*). Damit ist die theoretische Bodenzahl einer Kolonne ein Maß für ihre Wirksamkeit, denn sie entspricht in etwa der Anzahl einfacher Destillationen ohne Austauschsäule, die zur Erzielung des gleichen Trenneffekts erforderlich wären. Gleichbleibende Verhältnisse in der Kolonne über die ganze Länge vorausgesetzt, ist die Bodenzahl proportional der Länge der Austauschsäule. Sie ändert sich gewöhnlich mit der Belastung.

5. Der Betriebsinhalt

Eine weitere charakteristische Kennzahl ist der «Betriebsinhalt» (amerikanisch: *working holdup*). Unter dem «Betriebsinhalt» ist die während des Betriebes teils als Rücklauf, teils als Dampf in der Austauschsäule befindliche Produktmenge zu verstehen.

Die Wirksamkeit einer Kolonne beeinflusst nicht nur die Reinheit der Hauptfraktionen der zu trennenden Komponenten, sondern insbesondere auch die Größe der «Zwischenfraktion», also die zwischen den Siedepunkten der reinen Komponenten übergehende Produktmenge. Bei einer guten Trennung ist jedoch zu fordern, daß die Größe der Zwischenfraktion, d. h. in diesem Fall der Destillatmenge von 5 bis 95 Molprozent der nächsthöher siedenden Komponente, nicht mehr als 5 Volumprozent der zu trennenden Komponenten beträgt. Es ist verständlich, daß eine nur in kleiner Menge vorhandene Komponente in einer großen Zwischenfraktion vollkommen verschwinden kann. Je größer nun die Trennschärfe der Kolonne ist, um so kleiner ist die Zwischenfraktion.

Andererseits kann eine nur in kleiner Menge vorhandene Komponente infolge eines zu großen Betriebsinhalts u. U. nicht mehr ausreichen, um das für die größtmögliche Trennschärfe unerläßliche Konzentrationsgefälle über die gesamte Länge der Austauschsäule zu ergeben, mit anderen Worten: Die wirksame Länge und damit proportional die Trennschärfe der Kolonne wird herabgesetzt. Eine kleine Zwischenfraktion ist also nicht ohne weiteres durch eine längere und damit wirksamere Säule gewährleistet, da ein zu großer Betriebsinhalt den Gewinn an Trennschärfe nutzlos machen kann. Soll also auch die in kleinster Menge vorliegende Komponente nicht in der Zwischenfraktion aufgehen, sondern einen erkennbaren bzw. auswertbaren Temperatur-Haltepunkt ergeben, so muß der Einsatz an Destillationsgut ausreichend groß gewählt werden. Man rechnet praktisch mit einem Einsatz, in dem die in geringster Menge vorhandene Komponente mindestens in der

fünffachen Größe des Betriebsinhalts vorliegt. Da gerade bei analytischen Destillationen der Einsatz nicht beliebig groß gewählt werden kann, ist hier ein kleiner Betriebsinhalt unbedingt notwendig, insbesondere, wenn die Belastbarkeit der Kolonne klein ist und bei großem Einsatz eine zu lange Destillationsdauer ergeben würde.

Da sowohl die «theoretische Bodenzahl» wie auch der «Betriebsinhalt» für die Größe der Zwischenfraktion maßgebend sind, so ist eine weitere charakteristische Kennzahl der «Betriebsinhalt pro Boden».

Erwähnt sei, daß Füllkörperkolonnen infolge der großen Benetzungsfläche der Füllkörper einen mittleren Betriebsinhalt aufweisen, während Drehband- und Rohrwendelkolonnen einen relativ kleinen, Bodenkolonnen dagegen einen sehr großen Betriebsinhalt ergeben.

6. Die Belastbarkeit

Zur Vermeidung langer Destillationszeiten ist ein möglichst großer Durchsatz erwünscht. Eindeutige Zahlen lassen sich hier nicht festlegen, da die Destillationszeit sowohl von der Belastbarkeit wie auch vom Einsatz abhängt, wobei dieser seinerseits durch den Betriebsinhalt gegeben ist. Ein kleiner Durchsatz braucht daher keineswegs ein Nachteil zu sein, solange der Betriebsinhalt und damit der Einsatz klein ist. Aus den Daten für den Betriebsinhalt und den Durchsatz kann eine weitere charakteristische Kennzahl festgelegt werden: das Verhältnis von optimalem Durchsatz zu Betriebsinhalt pro Boden, auch «relatives Durchsatzvermögen» genannt. Ein vergleichsweise höherer Wert zeigt, daß die betreffende Kolonne besonders für analytische Destillation vorzuziehen ist, vorausgesetzt, daß genügend Einsatzmaterial zur Verfügung steht. Beispiel: Die Mikro-Kolonne nach KOCH-HILBERATH verträgt nur eine Belastung von 60 cm³/Std., hat aber gleichzeitig den sehr kleinen Betriebsinhalt von 0,3 cm³. Es genügen daher Einsätze von 6–12 cm³ und die Destillationszeit ist selbst bei hohem Rückflußverhältnis kurz.

7. Der Staudruck

Für Destillationen im höheren Vakuum ist ein möglichst geringes Druckgefälle in der Austauschsäule erforderlich, da der Blasendruck um den Druckabfall in der Säule größer ist als der Druck am Kondensator. Ein zu hohes Druckgefälle kann den Vorteil einer niedrigen Siedetemperatur im Destillationskolben zunichte machen.

8. Der Rückfluß

Die Wirksamkeit einer Kolonne ist nicht nur von der theoretischen Bodenzahl abhängig, sondern auch von der Wahl des Rückflußverhältnisses. Je höher das Rückflußverhältnis gewählt wird, um so höher

ist die Trennschärfe, doch ist die Abhängigkeit der Trennschärfe vom Rückflußverhältnis keineswegs linear. Man erhält zwar bei unendlich großem Rückflußverhältnis, also bei der Destillatabnahme 0, die maximal erreichbare Trennfähigkeit, doch steigt die Wirksamkeit einer Kolonne bei einem Rückflußverhältnis über 1 : 60 nur noch wenig an, so daß dieses praktisch nicht überschritten zu werden braucht. Im allgemeinen beträgt das Rückflußverhältnis bei schwierigen Trennungen, also beispielsweise in der Zwischenfraktion, 1 : 30 bis 1 : 60. Zur Zeitersparnis kann in der Hauptfraktion 1 : 5 bis 1 : 10 gewählt werden, wobei man während der Destillation sofort zu höheren Rückflußverhältnissen übergeht, sobald die Kopf-temperatur zu steigen beginnt. Da der optimale Durchsatz für jede Kolonne eine feste Größe ist, erfolgt die Einstellung lediglich an der Destillatabnahme.

Aus den obigen Ausführungen wird man ohne weiteres entnehmen, daß es keine für alle Zwecke verwendbare Kolonne geben kann. Doch ist es möglich, mit einer relativ geringen, aber sorgfältig den Verhältnissen angepaßten Zahl von Typen fast allen praktisch vorkommenden Anforderungen gerecht zu werden.

9. Kolonnentypen

Es seien im folgenden drei Kolonnentypen beschrieben, mit denen es möglich ist, Einsatzmengen von 4 bis 1000 cm³ analytisch wie auch präparativ zu verarbeiten.

Die Drehbandkolonne nach Koch und Hilberath¹¹ (Abb. 1). Die Austauschsäule besteht aus einem 375 mm langen und 6 mm weiten Glasrohr, in dem ein in besonderer Weise hergestelltes, spiralförmiges Drehband aus Chromnickelstahl von 4,5 bis 5 mm äußerem Durchmesser mit 2000 Umdr./Min. rotiert. Die Säule ist mit einem verspiegelten und auf 10⁻⁵ Torr evakuierten Glasmantel versehen, der zugleich den Thermometerstützen am Kopf umfaßt. Die trotz des Vakuummantels eintretenden Wärmeverluste können durch einen den Vakuummantel umgebenden elektrischen Heizmantel, dessen Temperatur der Destillationstemperatur angepaßt ist, gänzlich verhindert werden. Der Kopf besitzt einen totalen Kondensator. Das Siedekölbchen hat 6 bzw. 12 cm³ Inhalt. Es ist unten mit einer zylindrischen Erweiterung versehen, auf die im Innern Glasfrittenpulver aufgeschmolzen ist und welche außen von einer durch Widerstand regulierbaren elektrischen Heizpatrone von 30 Watt Leistung umgeben ist. Durch diese Vorrichtung ist ein stoßfreies Sieden, auch im Vakuum, gewährleistet. Die Destillationsvorlage besteht aus einem 3 cm³ fassenden Meßrohr mit Entlüftung und Ablaufhahn. Die Rücklaufmenge, die normalerweise 1 Tropfen pro Sekunde beträgt, wird durch Zählung

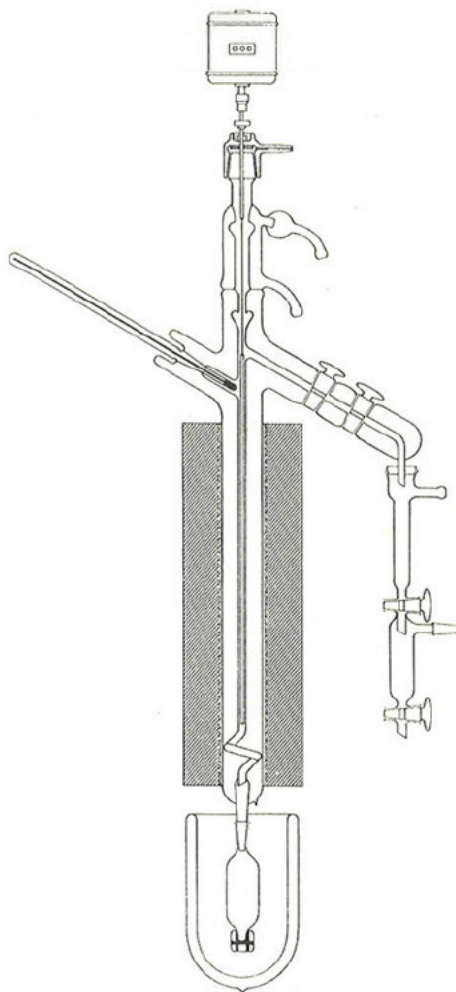


Abb. 1

der die Kolonne am unteren Ende verlassenden Tropfen pro Zeiteinheit ermittelt. In gleicher Weise wird die Destillatmenge durch einen Feinregulierhahn auf 1 bis 2 Tropfen pro Minute eingestellt.

Die durch Testen mit einem binären Gemisch von n-Heptan und Methylcyclohexan¹¹ bei Atmosphärendruck ermittelte theoretische Bodenzahl beträgt 15, entsprechend einem Bodenwert von 2,5 cm. Der Bodenbetriebsinhalt wurde zu 0,02 cm³ und der Gesamtbetriebsinhalt zu 0,3 cm³ ermittelt. Bei der Destillation von Kohlenwasserstoffen beträgt die Belastung 60 cm³/Std. Der Destillatanfall ist demnach bei einem Rückflußverhältnis von 1 : 60 1 cm³/Std., so daß bei einem Einsatz von 6 cm³ die Destillation nur 6 Stunden dauert, eine relativ sehr kurze Zeit.

Aus den angegebenen Daten ist erkennbar, daß sich die Mikrokolonne besonders gut zur analytischen Fraktionierung kleinster Mengen eignet. Da der Einsatz an Destillationsgut sehr klein gehalten werden kann, ist die geringe Belastbarkeit von untergeordneter Bedeutung.

¹¹ C. O. TONGBERG, D. QUIGGLE und M. R. FENSKE, Ind. Eng. Chem. 26, 1213 (1934).

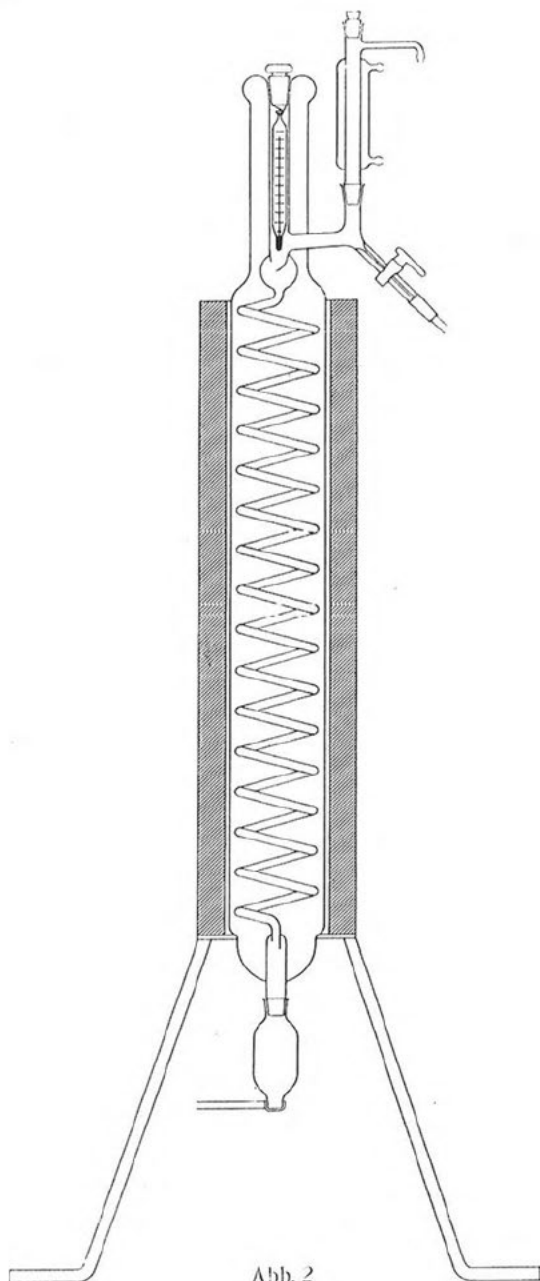


Abb. 2

Infolge des sehr kleinen Druckabfalls längs der Säule eignet sich die Kolonne ebenfalls vorzüglich für Vakuumdestillationen, wobei die Motorwelle durch eine Schleifringpackung besonderer Konstruktion abgedichtet wird. Die Kolonne wird außer in der normalen auch in einer Länge von 100 cm gebaut. Dementsprechend würde sich die Bodenzahl auf etwa 40, der Gesamtbetriebsinhalt auf etwa 0,8 cm³ erhöhen.

Die Rohrwendel-Kolonnen nach JANTZEN (Abb. 2). Für den Einsatz von 60 bis 250 cm³ gut geeignet und relativ leicht herstellbar ist die Spiralrohr-Kolonnen nach E. JANTZEN⁴. Die Austauschsäule besteht aus einer Glasrohrwendel von 50 mm Durchmesser aus Glasrohr von 7 mm lichter Weite, in der Normalausführung 80 cm lang, entsprechend 6 m Glasrohr.

Glaswendel und Thermometerrohr sind von einem verspiegelten und auf 10⁻⁴ Torr evakuierten Vakuummantel umgeben. Ein auf der Destillationstemperatur gehaltener Heizmantel verhindert bei Kolonnentemperaturen über etwa 100° das Abströmen der restlichen, vom Vakuummantel noch durchgelassenen Wärme. Das 250 cm³ fassende Siedekölbchen besitzt die gleiche Heizvorrichtung wie die Mikrokolonne. Der Kopf ist total kondensierend. Die Rückflußmenge wird durch Zählung der Tropfen bestimmt, die von einer am Kolonnenkopf befindlichen Tropfspitze abfallen.

Die Betriebsdaten bei Atmosphärendruck sind folgende:

Bodenzahl	
(m. n-Heptan-Methylcyclohexan)	ca. 20
Bodenwert	4 cm
Gesamtbetriebsinhalt	4 cm ³
Bodenbetriebsinhalt	0,2 cm ³
Belastbarkeit (für Benzol)	60 cm ³ /h
Verhältnis von optimaler Belastbarkeit zu Bodenbetriebsinhalt	300

Bei einem Einsatz von 60 cm³ und einem Rückflußverhältnis von 1 : 30 ergibt sich daher eine Destillationsdauer von 30 Stunden.

Aus den angegebenen Daten ist ersichtlich, daß die Kolonne mit rotierendem Metallband in jedem Falle der Rohrwendelkolonne vorzuziehen ist. Bei gleicher Belastbarkeit hat diese einen wesentlich kleineren Betriebsinhalt. Sie ist besonders in der längeren Ausführung von 100 cm sowohl für analytische wie auch für präparative Zwecke der Rohrwendelkolonne überlegen. Doch ist zu beachten, daß die letztere einfacher herzustellen und zu handhaben ist. Das Fehlen von beweglichen Teilen erhöht die Betriebssicherheit. Vakuumdestillationen sind ohne Schwierigkeiten ausführbar.

Die Rohrwendel-Kolonnen für Tieftemperatur-Destillationen (Abb. 3). Die Rohrwendelkolonne läßt sich mit geringen Abänderungen auch für Tieftemperatur-Destillationen verwenden. Eine geeignete Vorrichtung hierzu wurde von H. KOCH und F. HILBERATH angegeben¹². Die Austauschsäule und das Siedekölbchen besitzen die gleiche Form wie bei der Spiralrohrkolonne zur Destillation höher siedender Substanzen. Gegen Zufuhr von Wärme ist das Siedekölbchen, in das gegebenenfalls die Gase unter Kühlung einkondensiert werden können, durch ein DEWAR-Gefäß geschützt. Die Benetzung des Thermometers mit unterkühltem Rückfluß wird mittels eines durchbrochenen Glasrohres verhindert. In diesem Rohr befindet sich das Thermometer. Die aufsteigenden Dämpfe umspülen das Thermometer und verlassen das Schutzrohr durch eine Anzahl Löcher,

¹² H. KOCH und F. HILBERATH, Brennstoffchem. 21, 197 (1940).

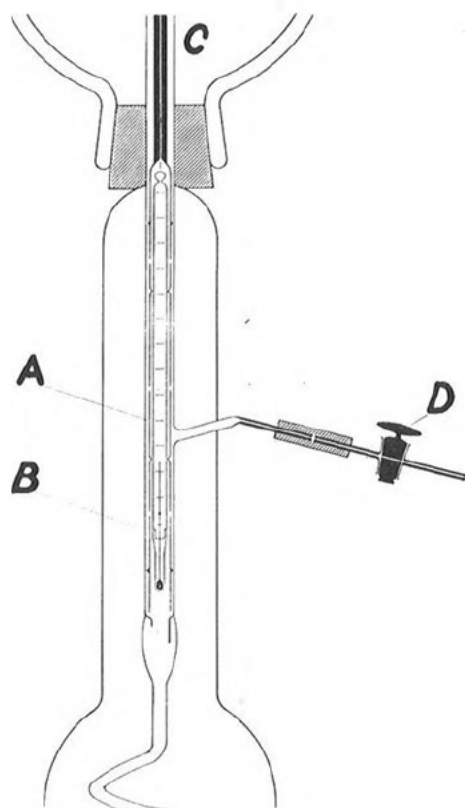


Abb. 3

- A Thermometer
- B durchbrochenes Rohr
- C DEWAR-Gefäß
- D Feinregulier-Hahn

während der Rückfluß außerhalb des Rohrs herabfließt, ohne das Thermometer zu berühren. Das Destillat wird über einen Feinregulier-Hahn in geeichten Vorlagen flüssig oder in Gasvorlagen gasförmig aufgefangen.

Die Füllkörper-Kolonnen mit Drahtwendel-Füllkörpern (Abb. 4). Für größere Belastungen und vornehmlich für präparative Zwecke ist die Füllkörper-Kolonnen mit Drahtwendel-Füllkörpern bestimmt. Die Austauschsäule besteht aus einem 1,60 m langen Glasrohr von 25 mm lichter Weite, das mit Einschluß der oberen Schliffhülse von einem verspiegelten und auf 10^{-4} Torr evakuierten Vakuummantel umgeben ist. Mindestens zwei Spiralwindungen aus 10 bis 12 mm weitem Glasrohr am unteren Ende des Kolonnenrohrs innerhalb des Vakuummantels dienen dem Ausgleich der Längendifferenzen, wenn sich das Kolonnenrohr auf einer anderen Temperatur als der Vakuummantel befindet. Zum Schutz gegen mechanische Verletzungen und zur Vervollständigung der Isolation ist der Vakuummantel mit einer 5 cm starken Glaswollepackung versehen.

Das Kolonnenrohr ist mit Drahtwendeln gefüllt. Diese Füllkörper, die den besten bisher im Laboratorium gebräuchlichen Füllkörpern überlegen sind, bestehen aus 2 mm langen, mit 0,2 mm starkem Chromnickel-Draht gewickelten Drahtspiralen von

2 mm Durchmesser und sind so gewickelt, daß sich die Windungen gegenseitig berühren.

Die Kolbenheizung besteht aus einem isolierten Eisengefäß mit eingelegter offener Heizplatte von 400 Watt Leistung. Im Innern des Gefäßes befindet sich auf halber Höhe ein mit Asbestschnur umwickelter Eisenring, der an drei Spiralfedern, die am oberen Rand des Gefäßes befestigt sind, frei hängt. Der Siedekolben wird auf diesen Ring gesetzt, durch Heben der gesamten Heizvorrichtung kräftig gegen den Schliff gedrückt und in dieser Stellung durch ein Untersatzstativ fixiert. Der Kolben besitzt einen Ansatz zur Staudruckmessung, nach welcher die Kolonne mit optimaler Leistung gefahren werden kann. Da der optimale (bezüglich Trennschärfe und Destillationsgeschwindigkeit) Durchsatz einer Füllkörpersäule, unabhängig von Art und Größe der Füllkörperschicht erzeugt, ist die Anbringung eines Staudruckreglers, der die Kolbenheizung für den optimalen Staudruck automatisch einregelt, möglich.

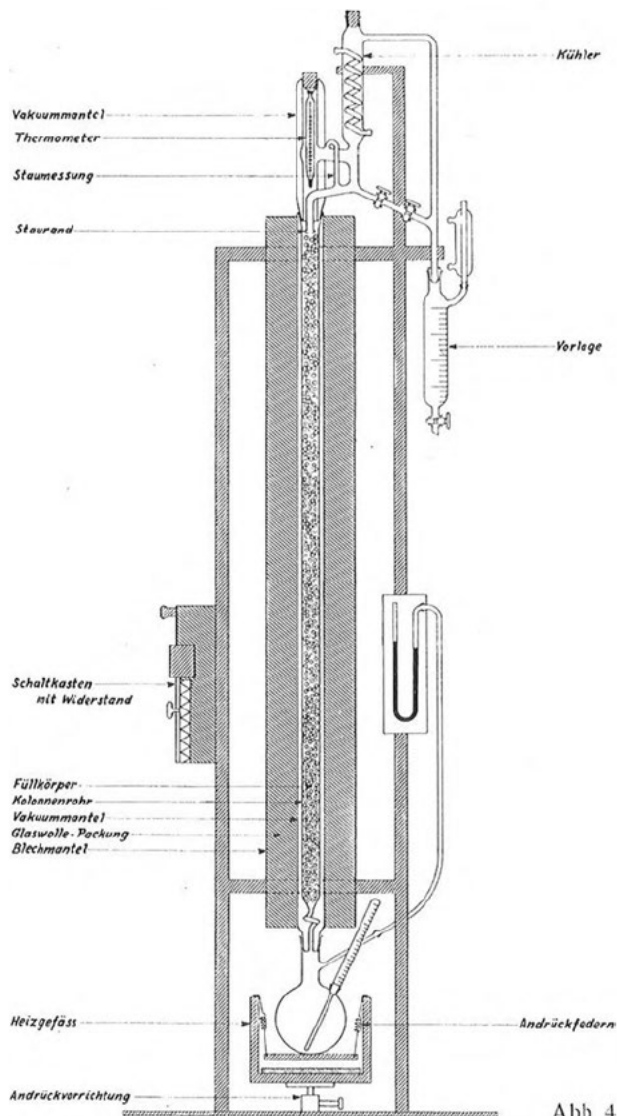


Abb. 4

Der Kolonnenkopf besitzt einen totalen Kondensator. Dämpfe und Rücklauf strömen durch verschiedene Leitungen. Eine immerhin mögliche Beeinflussung des Thermometers durch kalten Rückfluß ist also ausgeschlossen. Die getrennte Führung hat aber auch noch einen anderen Zweck. Während bei einer Belastung bis zu 200 cm³/Std. eine Zählung der Rückflußtropfen noch denkbar ist, müssen für größere Durchsätze besondere Vorkehrungen getroffen werden. Man kann beispielsweise den Rückfluß durch eine geeichte, enge Kapillare hemmen und die Stauhöhe der Flüssigkeit über der Kapillare messen. Wenn keine zu großen Forderungen an die Genauigkeit gestellt werden müssen, ist diese Vorrichtung brauchbar, obwohl die Messung viskositätsabhängig ist. Günstiger verhalten sich geeichte Stauränder, die man aus rostfreiem Stahl anfertigt und am Ende der Rückflußleitung aufkittet oder aufschraubt.

Gegen Wärmeverluste ist der Thermometerteil des Kopfes ebenfalls mit einem Vakuummantel versehen, damit gewährleistet ist, daß sich der Quecksilberfaden in jedem Falle auf gleicher Temperatur wie die Quecksilberkuppe befindet. Zur Temperaturanzeige verwendet man zweckmäßig 16 cm lange Anschützthermometer, in 1/5° geteilt, die in ganzer Länge in das Thermometerrohr eingehängt werden. Betriebsdaten der Kolonne siehe unten.

Ergebnisse einiger analytischer Destillationen. Als Beweis für die Brauchbarkeit der beschriebenen Destillationskolonnen seien im folgenden die Ergebnisse einiger typischer Destillationen dargestellt.

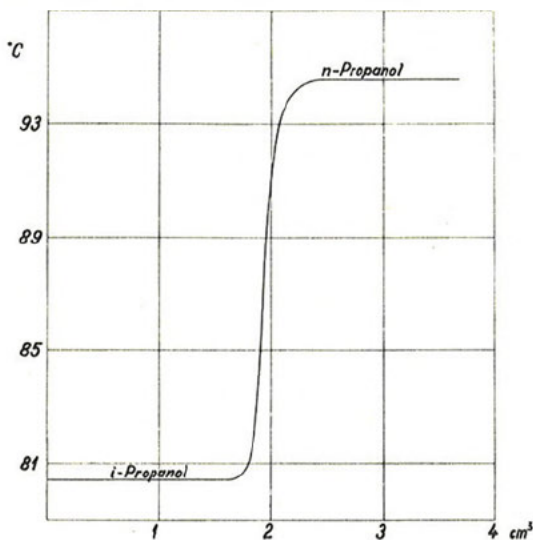


Abb. 5. Fraktionierte Destillation eines Gemisches von i-Propanol und n-Propanol

Abb. 5 zeigt die Destillationskurve eines Gemisches von 2 cm³ i-Propanol und 2 cm³ n-Propanol (Siedepunktsdifferenz 14,8°), welche mit der Drehband-Kolonne von 37,5 cm Länge aufgenommen wurde. Das Rückflußverhältnis betrug 1 : 60.

Zur Auswertung derartiger analytischer Destillationen sei bemerkt, daß es bei fast senkrechtem Anstieg der Destillationskurve erlaubt ist, die Zwischenfraktion nach der mittleren Temperatur zwischen den Siedetemperaturen der beiden benachbarten Hauptfraktionen aufzuteilen. Man wird also die unterhalb und oberhalb der mittleren Temperatur übergehende Destillatmenge einfach der niedriger bzw. höher siedenden Hauptfraktion zuzählen. Bei größeren Zwischenfraktionen, also bei relativ geringem Anstieg der Kurve und höheren Ansprüchen an die Genauigkeit, muß aber die dem 50-%-Punkt entsprechende Temperatur bekannt sein, um eine genauere Auswertung vornehmen zu können. Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß eine wirklich genaue Auswertung allerdings erst bei Berücksichtigung weiterer Besonderheiten bei der analytischen Destillation möglich ist.

Näheres hierüber findet man in den bereits zitierten Arbeiten⁵ und⁷.

Die hier beschriebenen Destillationen wurden nach dem einfachen Verfahren der Temperaturmittelung ausgewertet, wobei bei kleineren Einsätzen das Totvolumen des Kopfes berücksichtigt wurde. Das Totvolumen, d. h. die teils als Dampf, teils als Flüssigkeit in dem der Temperaturmeßstelle folgenden Teil des Kolonnenkopfes befindliche Produktmenge, bewirkt, daß die Temperaturanzeige dem gemessenen Destillatvolumen mehr oder weniger voreilt. Bei der Drehbandkolonne beträgt das Totvolumen 0,3 cm³, ist also in Anbetracht des kleinen Einsatzes unbedingt zu berücksichtigen. Bei großen Einsätzen kann man dagegen meistens auf diese Korrektur verzichten. Für den Fall der i-Propanol — n-Propanol-Trennung ergibt sich darnach 48,8 Volumprozent i-Propanol und 51,2 Volumprozent n-Propanol.

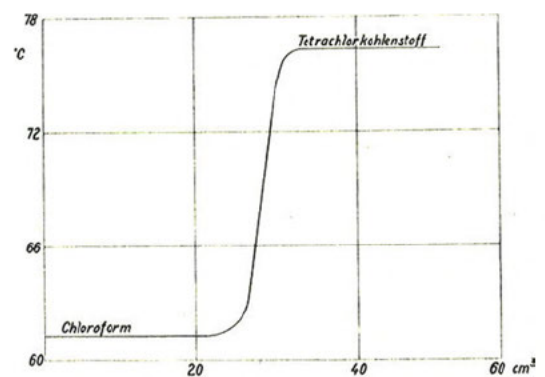


Abb. 6. Fraktionierte Destillation eines Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches

Die Destillationskurve nach Abb. 6 wurde mit der 80 cm langen Rohrwendel-Kolonne aufgenommen. Der Einsatz bestand aus 30 cm³ Chloroform und 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff (Siedepunktsdifferenz 13,6°). Als Rückflußverhältnis wurde 1 : 30 gewählt.

Die Auswertung der Kurve ergibt bei Berücksichtigung des Totvolumens des Destillationskopfes ca. 49 % Chloroform und 51 % Tetrachlorkohlenstoff.

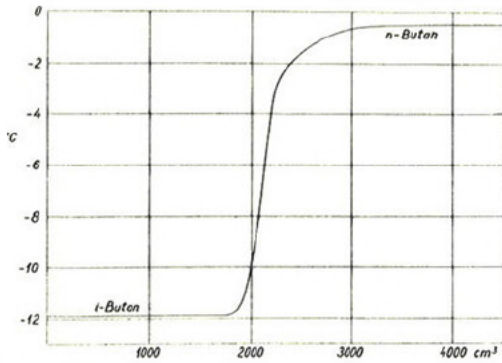


Abb. 7. Fraktionierte Destillation eines Gemisches der Butan-Isomeren

Abb. 7 stellt das Ergebnis der Destillation eines verflüssigten Gemisches von 2,25 l n-Butan und 2,25 l i-Butan (Siedepunktsdifferenz 11,3°) mit der Tiefemperatur-Rohrwendel-Kolonne dar. Das Rückflußverhältnis betrug in der Hauptfraktion 1 : 20, in der Zwischenfraktion 1 : 50 (KOCH und HILBERATH¹²). Die analytische Auswertung ohne Berücksichtigung des Totvolumens des Destillationskopfes ergibt, auf den gasförmigen Zustand bezogen, etwa 48 Volumprozent i-Butan und 52 Volumprozent n-Butan.

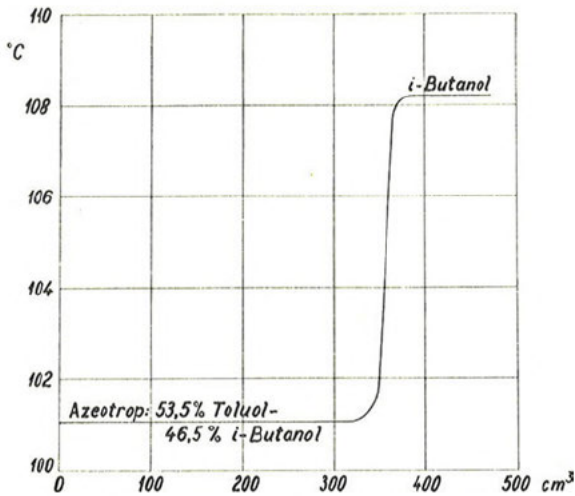


Abb. 8. Fraktionierte Destillation eines i-Butanol — Toluol-Gemisches

Abb. 8 zeigt das Bild der Probedestillation eines Gemisches von 300 cm³ i-Butanol und 200 cm³ Toluol mit der 1,50 m langen Drahtspiral-Füllkörperkolonne. Dabei bildet sich zunächst ein Azeotrop mit 53,5 Volumprozent Toluol und 46,5 Volumprozent i-Butanol mit einem Siedepunkt von 101° (Temperaturdifferenz Azeotrop—i-Butanol 7,2°). Nach der Abdestillation des gesamten Toluols in Form des Azeotrops bleibt i-Butanol als Rückstand. Das Rückflußverhältnis betrug in der Hauptfraktion 1 : 5 bis 1 : 10, in der Zwischenfraktion 1 : 30. Die Auswertung der Kurve er-

gibt für die Menge des Azeotrops 73 Volumprozent statt 74,8 Volumprozent unter Berücksichtigung des Totvolumens des Destillationskopfes.

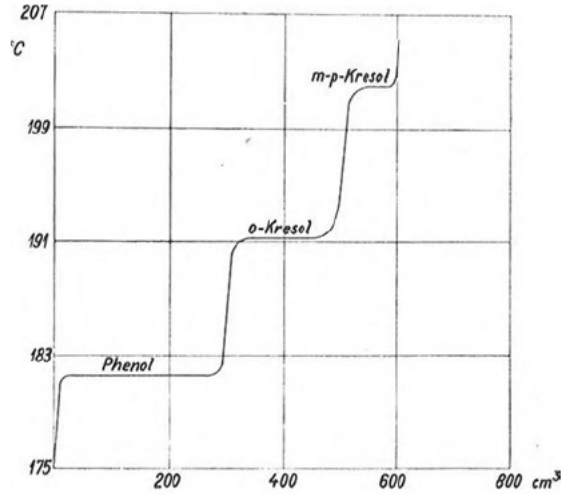


Abb. 9. Fraktionierte Destillation von Phenolum crudum aus Steinkohlen-Schwelteer

Mit der gleichen Kolonne wurde die Destillationskurve Abb. 9 aufgenommen. Der Einsatz bestand aus 800 cm³ Phenolum crudum aus Steinkohlen-Schwelteer. Das Rückflußverhältnis war während der ganzen Dauer der Destillation 1 : 30. Das Ergebnis ist: 36 Volumprozent Phenol, 25 Volumprozent Kresol und 11 Volumprozent m- und p-Kresol. Der Rückstand besteht aus Xylenolen und höheren Phenolen.

Außer den hier beschriebenen und angewandten Destillationskolonnen gibt es, wie bereits erwähnt, zahlreiche andere, mit denen gleich gute oder bessere Ergebnisse erzielt werden können. Doch ist ihre Herstellung teilweise so schwierig, daß auf ihre Verwendung gewöhnlich verzichtet werden muß. Für die Mehrzahl der Fälle werden jedoch die oben besprochenen Einrichtungen für den Gebrauch im Laboratorium ausreichend sein.

Da für den zweckmäßigsten Einsatz einer Fraktionierkolonne die Kenntnis ihrer Daten notwendig ist, seien am Schluß die Daten der beschriebenen Kolonnen zusammengestellt:

		Drehband-Kolonne	Rohrwendel-Kolonne	Drahtspiral-Füllkörperkolonne
Höhe der Austauschsäule	cm	37,5	80,0	150
Theoretische Bodenzahl		15	20	45
Bodenwert	cm	2,5	4,0	3,0
Bodenbetriebsinhalt	cm ³	0,02	0,2	m. 1 Liter-Kolben + Kopf
Gesamtbetriebsinhalt	cm ³	0,3	4,0	
Belastung, auf Benzol bezogen	cm ³ /Std.	60	60	1200
Relatives Durchsatzvermögen	1/Std.	3000	300	ca. 1100—1200