

64

Archief-exemplaar

64

Zone smelten van niet-metallische  
Kristallijne stoffen

Afstudeer verslag A.M. Alkemade T<sub>5</sub>

April 1956.

ZONE-SMELTEN VAN NIET METALLISCHE KRISTALLIJNE STOFFEN.

A.M. ALKEMADE  
OUDE DELFT 178  
== DELFT ==

## I N H O U D :

|   | blz. |
|---|------|
| I Inleiding.  | 1    |
| II Beknopte samenvatting van verrichte werkzaamheden.     | 3    |
| III Theoretische beschouwingen.                           | 4    |
| A. Grondprincipe.   | 4    |
| B. Berekening van concentratie-verloop.                   | 6    |
| C. Grafische oplossing van het concentratie-verloop.      | 11   |
| D. Het rechter uiteinde van de staaf.                     | 13   |
| E. De grenslaag aan scheidingsvlak kristal-smelt.         | 14   |
| IV Onderzoekingen.  | 17   |
| A. Organische systemen.                                   | 18   |
| B. Anorganische zouthydraten.                             | 21   |
| C. Anorganische zouten.                                   | 22   |
| D. Organische systemen met roering in de zone.            | 24   |
| E. Organische systemen met toevoeging van een derde stof. | 25   |
| F. Organische systemen zonder -OH groepen.                | 26   |
| V Nabeschouwing.  | 30   |
| VI Literatuurlijst.                                       | 32   |

-----

ZONE-SMELTEN VAN NIET METALLISCHE KRISTALLIJNE STOFFEN.HOOFDSTUK I.Inleiding.

Het zone-smelten is een proces, waarbij men door een vaste stof één of meer gesmolten zonen heenstuurt met als resultaat een verandering van het concentratieverloop van bepaalde componenten in die stof.

Bij de meest voorkomende uitvoeringen gebruikt men een staafvormige hoeveelheid vaste stof, in de lengte-richting waarvan verschillende smelt-zonen langzaam passeren. Bepaalde componenten kunnen zich daarbij aan één uiteinde van de staaf concentreren.

Herhaalde malen zal de stof plaatselijk smelten en weer uitkristalliseren, waarbij het essentieel is, dat de samenstelling van de uitgekristalliseerde fase een andere is dan die van de gesmolten fase. Op dit fasen-evenwicht wordt in hoofdstuk III teruggekomen.

De aantrekkelijkheden van het zone-smeltproces zijn:

- a) in bepaalde gevallen kunnen extreem hoge zuiverheden worden verkregen. Germanium is b.v. aldus gezuiverd tot één vreemd atoom op de 10 biljoen ( $10^{13}$ ) Ge atomen. (1).
- b) waardevolle producten, die in zeer kleine concentraties voorkomen, kunnen worden geconcentreerd.
- c) de technische uitvoering is meestal eenvoudig.

Een nadeel, dat alleen van betekenis is bij verwerking van grotere hoeveelheden, niet kostbare stoffen, vormt de slechte warmte-economie. De vaste stof, die vaak een hoog smeltpunt heeft, moet meerdere malen worden gesmolten, terwijl bij de huidige technische uitvoeringen de bij de kristallisatie en afkoeling vrijkomende warmte niet wordt benut.

Uit de literatuur is tot heden alleen iets bekend over het zone-smelten van metalen. Het smelten geschiedt daarbij meestal door verwarming met een hoog-frequent elektrisch veld, omdat dit gemakkelijk regelbaar is en goede inwendige verhitting geeft. Een moeilijkheid vormt de ver-

ontreiniging van het metaal door het schuitje (grafiet, porselein, kwarts), waarin het zich bevindt. Dit bezwaar wordt ondervangen door geen schuitje te gebruiken maar alleen het binnenste van de staaf te smelten, hetgeen mogelijk is bij aanwending van een bepaald hoog-frequent electricisch veld en/of bij gebruik van staven van een bepaalde vorm. Een voorbeeld hiervan is het „cage zone-melting“, waarbij van een vierkante staaf de gedeelten bij de hoeken niet smelten doch als het ware de gesmolten zone in een kooi gevangen houden (2), (3). Een andere oplossing is de staaf verticaal te plaatsen, waarbij dan de gesmolten zone als een druppel tussen het zich er boven en onder bevindend vaste metaal blijft hangen (4). Als laatste mogelijkheid om de bezwaren van het schuitje te omzeilen zij nog genoemd het zuiveren van silicium met behulp van drijvende zonen (5).

Nadat een metaal aldus gezuiverd is, maakt men er vaak éénkristallen van door een entkristal langzaam uit het gesmolten metaalbad te trekken. Dit wordt b.v. gedaan met germanium en silicium, die als half-geleiders dienen voor transistoren (6). (7).

Ter vermindering van reacties met zuurstof uit de lucht of van oplossen van bepaalde gasmoleculen in het metaal, kan men tijdens het zone-smelten een zekere gasatmosfeer onderhouden. Zo wordt b.v. een waterstof-atmosfeer gebruikt bij het zone-smelten van ijzer ter verkrijging van bepaalde magnetische eigenschappen (1).

Behalve het reeds genoemde silicium en ijzer zijn ook de volgende metalen aan een onderzoek onderworpen:

- a) antimoon en tin, (8),
- b) aluminium, (9),
- c) gallium, (10),
- d) germanium, (1),
- e) titaan, (3).

## HOOFDSTUK II.

### Beknopte samenvatting van verrichte werkzaamheden.

Het doel van dit onderzoek is na te gaan in hoeverre zone-smelten effect heeft bij stoffen andere dan metalen.

Er is gewerkt met twee- en driecomponenten-systemen.

Als eersten werden door bijzondere omstandigheden gekozen:

stearinezuur - kleurstof,  
stearinezuur - palmitinezuur,  
en andere organische verbindingen.

Later werden enkele anorganische zouten aan dit proces onderworpen.

Verschillende theoretische benaderingen van de bij het zone-smelten optredende concentratie veranderingen zijn zowel in de literatuur als in dit verslag onderzocht.

Een eenvoudige grafische methode is aangegeven ter vervanging van moeilijk oplosbare wiskundige vergelijkingen, die het concentratie verloop voorspellen als functie van plaats, aantal gepasseerde zonen, zone-breedte, en segregatieconstante  $K$  (zie hoofdstuk III).

Tot slot zijn in beschouwing genomen de chemische en fysische redenen voor de afwijking van het theoretisch evenwicht tussen de gesmolten en uitgekristalliseerde fasen, dat men op grond van het phasendiagram zou kunnen verwachten. De invloed van de diffusie in de gesmolten phase en van de zone-snelheid is een formule vastgelegd.

### HOOFDSTUK III.

#### Theoretische beschouwingen.

A) Zoals reeds in Hoofdstuk I gezegd, berust zone-smelting op het verschil in samenstelling tussen een gesmolten en een daarmee in evenwicht zijnde gekristalliseerde phase.

Dit kan voor een twee-componentensysteem worden weergegeven in een temperatuur-samenstelling diagram (T-x diagram).

In dit Hoofdstuk zullen de volgende lettertekens worden gebruikt:

T      temperatuur

$$x = \frac{\text{mol \% B}}{\text{mol \% A} + \text{mol \% B}} \quad 100$$

A en B      de beide componenten.

L            homogene vloeistof.

S            vast A naast vast B.

M            mengkristal van A en B.

E            eutecticum.

V            verbinding van A en B.

K            segregatieconstante; deze is als volgt gedefinieerd:

$$K = \frac{\text{conc. van B in gestolde phase.}}{\text{conc. van B in vloeistof phase.}}$$

waarbij de twee genoemde fasen met elkaar in evenwicht zijn.

K is voor een gegeven systeem meestal een functie van T, en dus ook van x.

Beziet men figuur 1, dan is voor een temperatuur  $T_{ab}$ :

$$K = \frac{x_b}{x_a}$$

Men kan verder uit deze figuur concluderen, dat  $0 < K < 1$  voor systemen, waarbij door verhoging van de conc. van B het smeltpunt van het mengsel wordt verlaagd.

Een analoge beschouwing van een T-x diagram als figuur 2 leidt tot de gevolgtrekking, dat  $K > 1$  voor die systemen, waar toevoeging van B een smeltpuntsverhoging van het mengsel ten gevolge heeft.

Beschouwen we nu het bovenstaande voor een systeem met  $0 < K < 1$ , dat we aan zone-smelten onderwerpen. De zonen gaan van links naar rechts.  $y$  is de plaats van kristalliserend oppervlak.  $x_0$  is de homogene beginconcentratie van B in het mengsel. Voor  $y = 0$  is de conc. in de zone  $x_L = x_0$ , en de conc. in de uitgekristalliseerde phase  $x_S = Kx_0$ . De zone heeft een constante lengte en verplaatst zich naar rechts. De conc.  $x_L$  in de zone zal hierbij oplopen; zo ook de conc.  $x_S$  in de phase, die uitkristalliseert.

Voor een bepaalde  $y$  geldt steeds:  $x_S = Kx_L$ . Nemen we  $K$  constant, hetgeen voor lage waarden van  $x$  meestal geoorloofd is, dan krijgt men een kwalitatief beeld van het conc. verloop zoals in figuur 3 is weergegeven.

$x_L$  loopt op tot de maximale waarde  $\frac{x_0}{K}$ . Er kristalliseert dan uit een mengsel met conc.  $x_S = Kx \frac{x_0}{K} = x_0$ , terwijl er door smelten een gelijke hoeveelheid stof van conc.  $x_0$  in de zone bijkomt.  $x_L$  en  $x_S$  zullen verder dus constant blijven.

We sturen nu een tweede zone door de staaf heen. Voor  $y = 0$  heeft de zone een conc., die lager is dan  $x_0$  en een weinig hoger dan  $Kx_0$ . Nu zal een mengsel uitkristalliseren met een concentratie, die een weinig hoger is dan  $K \times Kx_0$ . Er zal dus na de tweede zone-passage een verdere verschuiving van B naar rechts optreden. Dit effect wordt dus door meer passages versterkt, zodat in het linker gedeelte van de staaf zeer zuivere stof A kan worden verkregen.

Voor een systeem, waarbij  $K > 1$  is, kan men op gelijke wijze aantonen, dat component B zich naar links zal concentreren.

Er zij op gewezen, dat in het geval  $K > 1$  een bepaald molecuul B per zone-passage maximaal over een afstand gelijk aan de zone-breedte naar links getransporteerd kan worden. Als  $0 < K < 1$  kan een molecuul B maximaal tot aan rechter uiteinde van de staaf met de zone mee worden getransporteerd.

Uit het bovenstaande blijkt duidelijk het voordeel van zone-smelten boven het uitvriezen, d.i. uitkristalliseren



vanuit het geheel gesmolten mengsel. Immers bij uitvriezen kan men nooit een concentratie verkrijgen lager (resp. hoger, als  $K > 1$ ) dan  $K x_0$ . Uitvriezen heeft dus alleen zin:

- 1) als men met systemen werkt met  $K = 0$ , of:
- 2) als men een gedeelte van de smelt uitvriest, vaste stof afscheidt, deze opnieuw smelt en gedeeltelijk uitvriest etc.

Dit alles is echter zeer bewerkelijk. Een voorbeeld van uitvriezen van een systeem met  $K = 0$  is de van ouds bekende methode om zilver-arm lood tot verrijken tot lood met een zilveragehalte van  $2\frac{1}{2}$  % (d.i. de eutectische samenstelling; zie verderop) (11).

Een voorbeeld van een onderzoek naar de sub 2) vermelde mogelijkheid vindt men in (12) voor het systeem  $\beta$ -naphthol-naphthaleen. Beschouwt men naphthaleen als component B (naphthaleen verlaagt het smeltpunt van  $\beta$ -naphthol) dan blijkt  $K = \text{ca } \frac{1}{2}$  te zijn voor  $x = \text{ca } 40$ .

Een verhandeling over vast-vloeistof evenwichten van twee componenten systemen geeft Scheffer (13). Een overzicht van T-x diagrammen van onderzochte binaire stelsels kan men vinden in Landolt & Börnstein (14).

Hiernaast zijn enige grondtypen van T-x diagrammen gegeven. Er zij op gewezen, dat bij systemen met een eutecticum E, een maximum  $M_a$  of een minimum  $M_i$ , men met zone-smelten de samenstelling van E,  $M_a$  of  $M_i$  niet kan overschrijden. Vergelijk het voorbeeld van de verrijking van zilver-arm lood tot de eutectische samenstelling van  $2\frac{1}{2}$  % zilver.

## B) Berekening van het concentratieverloop.

Hierover is in de literatuur het een en ander gepubliceerd. Als eerste zij genoemd een artikel van Pfann (15). Hierin geeft hij formules voor het concentratie verloop:

- a) na één zone-passage;
- b) na oneindig veel passages (de uiteindelijke concentratie verdeling);
- c) bij uitvriezen.

De principes waarvan hij uitgaat zijn dezelfde, die wij bij onze berekeningen verderop zullen aanhouden.

Reiss (16) geeft een methode aan om bij benadering het concentratie verloop te vinden na meer dan één passage. Deze methode is alleen geschikt voor K-waarden van omstreeks 1; ( $0,9 < K < 1,1$ ). Er wordt aangetoond, dat bij een systeem, met  $K = 0,9524$  en zone-breedte van  $\frac{1}{100}$  van de staaf-lengte, na 2000 passages een conc.profiel wordt verkregen, dat de uiterste conc.verdeling enigszins benadert.

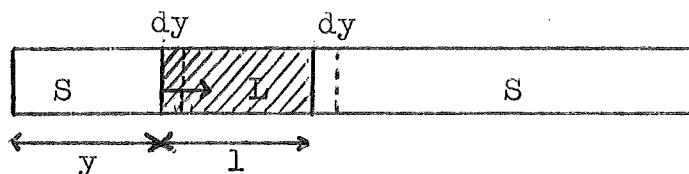
In (17) vermeldt Lord een analytische methode, die echter bij veel passages zeer ingewikkeld wordt.

Een nuttig artikel is afkomstig van Burris Jr c.s. (18). Zij hebben met behulp van een elektronische rekenmachine voor een groot aantal combinaties van K-waarden, breedtes en aantal zonen het concentratie profiel berekend.

Hier laten we een berekening volgen van de conc.verdeling na zowel de eerste als tweede passage, daarbij voortbouwende op de reeds genoemde rekenwijze van Pfann (15).

We nemen aan:

- 1) De segregatieconstante  $K = \frac{\text{conc. B in vaste phase}}{\text{conc. B in zone}}$  is constant, en  $0 < K < 1$ .
- 2) Volumeveranderingen tijdens smelten en stollen zijn te verwaarlozen.
- 3) Diffusie in de gesmolten zone is oneindig groot; met andere woorden: concentratie in de zone is overal gelijk.
- 4) Er vindt geen diffusie plaats in de vaste phase.
- 5) Evenwicht tussen vloeistof en uitkristalliserend oppervlak stelt zich volledig in.



- $l$  is de constante zone-breedte;  
 $y$  is de plaats waar kristallisatie plaats vindt.

De doorsnede van de staaf is de eenheid van oppervlakte.

De zone beweegt zich naar rechts. Bij verschuiving over een afstandje  $dy$ , kristalliseert er  $K C_l dy$  mol B en smelt er  $C_0 dy$ .

$C_l$  = conc. van B in de zone.

$C_0$  = conc. van B in de vaste phase ter plaatse  $x + l$ . Bij de eerste passage is  $C_0$  constant.

De volgende algemene formulering geldt:

het verschil van wat er aan stof B, bij verschuiving van de zone over stukje  $dy$ , de zone in smelt en uitkristalliseert, is gelijk aan de verandering van de hoeveelheid B in die zone. Of korter:

$$(C_0 - K C_l) dy = l d C_l$$

of

$$\frac{d C_l}{d x} + \frac{K}{l} C_l = \frac{C_0}{l} \quad (1)$$

Als variabele voeren we in:  $\Delta C = C_0 - K C_l = C_0 - C$ .

$C$  is de conc. van B in de vaste stof, die uitkristalliseert ter plaatse  $x$ .

$$C_l = \frac{C_0 - \Delta C}{K}$$

Vgl. (1) wordt nu:

$$\frac{d(C_0 - \Delta C)}{K dy} + \frac{C}{l} = \frac{C_0}{l} \quad \text{of} \quad \frac{d(C_0 - \Delta C)}{K dy} = \frac{\Delta C}{l}$$

We stellen  $\frac{K}{l} = A'$ , dan is

$$\frac{d \Delta C}{dy} + A' \Delta C = \frac{d C_0}{dy} \quad (2)$$

Gaat men uit van een homogene concentratie in de staaf, dan geldt voor de 1<sup>ste</sup> passage:  $d C_0 = 0$ , dus:

$$\frac{d \Delta C}{\Delta C} = - A' dy$$

Als  $y = 0$  is  $\Delta C = (1-K) C_0$

$$\int_0^y - A' dy = \int_{(1-K)C_0}^{\Delta C} \frac{d \Delta C}{\Delta C}$$

$$- A' y = \ln \frac{\Delta C}{(1-K)C_0} \quad \text{of}$$

$$\Delta C = (1 - K) C_0 e^{-A'y} \quad \text{of}$$

$$C_1 = C_0 \left\{ 1 - (1 - K) e^{-\frac{K}{l}y} \right\} \quad (3^a)$$

voorstellende de conc.verdeling na de 1<sup>ste</sup> zone passage.

Tweede passage.

In analogie met de beschouwing van de eerste passage, wordt de materiaalbalans tijdens de tweede passage:

$$(C_1)_{y+l} dy - (C_2)_y dy = l d C_l = \frac{l}{K} d (C_2)_y$$

$(C_1)_{y+l}$  = conc. van vaste stof ter plaatse  $y + l$ .

$(C_2)_y$  = conc. van vaste stof ter plaatse  $y$ , verder te noteren als  $C_2$

$$\frac{d C_2}{dy} + A' C_2 = A' (C_1)_{y+l} \quad (4), \text{ waarin weer } A' = \frac{K}{l}$$

$(C_1)_{y+l}$  is bekend uit vgl. (3<sup>a</sup>):

$$(C_1)_{y+l} = C_0 \left\{ 1 - (1 - K) e^{-A'(x+l)} \right\}$$

Dit ingevuld in vgl. (4) levert:

$$\frac{d C_2}{dy} + A' C_2 = A' C_0 \left\{ 1 - (1-K) e^{-A'(y+l)} \right\} \quad (5)$$

Door rechter lid van deze vgl. = 0 te stellen, vinden we de algemene oplossing:

$$C_2 = C' e^{-A'y}, \quad C' \text{ is een constante.}$$

Bijzondere oplossing te vinden door te stellen:

$$C_2 = B' + D' y e^{-A'y} \quad B' \text{ en } D' \text{ zijn constanten.}$$

Ingevuld in vgl. (5) geeft dit:

$$D' e^{-A'y} - D y A' e^{-A'y} + B A' + D' A' y e^{-A'y} = A' C_0 \left\{ 1 - (1-K) e^{-A'(y+l)} \right\}$$

Vullen we in  $A' = \frac{K}{l}$ , dan wordt bovenstaande vgl.:

$$D' e^{-\frac{K}{l}y} + B' \frac{K}{l} C_0 - \frac{K}{l} C_0 (1-K) e^{-K} e^{-\frac{K}{l}y}$$

Hieruit volgt:

$$B' = C_0 \quad \text{en} \quad D' = -\frac{K}{l} C_0 (1-K) e^{-K}$$

De totale oplossing is de algemene + de particuliere oplossing, en luidt derhalve:

$$C_2 = C' e^{-\frac{K}{l}y} + C_0 - \frac{K}{l} C_0 (1-K) e^{-K} \cdot y \cdot e^{-\frac{K}{l}y} \quad (6)$$

Randvoorwaarde is  $C_2 = K C_l$ , zodat voor  $y = 0$  geldt:

$$C_l = \frac{1}{l} \int_0^l C_1 dy \quad \text{dus} \quad C_2 = \frac{K}{l} \int_0^l C_1 dy =$$

$$\frac{K}{l} \int_0^l \left\{ C_0 - C_0 (1-K) e^{-\frac{K}{l}y} \right\} dx = K C_0 + C_0 (1-K) e^{-K} \int_0^l e^{-\frac{K}{l}y} dy =$$

$$K C_0 + C_0 (1-K) e^{-K} - C_0 (1-K) = -C_0 + 2K C_0 + C_0 (1-K) e^{-K}$$

Vullen we deze randvoorwaarde in in vgl. (6), dan vinden we:

$$\text{Voor } y = 0 \text{ is } C_2 = C' + C_0 = -C_0 + 2K C_0 + C_0 (1-K) e^{-K}$$

Hieruit volgt:

$$C' = -2 C_0 (1-K) + C_0 (1-K) e^{-K} = C_0 (1-K) (e^{-K} - 2)$$

Vgl. (6) wordt nu:

$$\frac{C_2}{C_0} = 1 + (1-K) (e^{-K} - 2) e^{-\frac{K}{l}y} - \frac{K y}{l} (1-K) e^{-K} e^{-\frac{K}{l}y} \quad (6^a)$$

voorstellende het conc.verloop na de tweede passage.

$$\text{Als } K = 0 \quad \text{dan} \quad \frac{C_2}{C_0} = 1 - 1 = 0$$

$$\text{Als } K = 1 \quad \text{dan} \quad \frac{C_2}{C_0} = 1$$

$$\text{Als } 0 < K \ll 1, \quad \text{dan} \quad \frac{C_2}{C_0} = 1 + (1-K)(e^{-K} - 2)\left(1 - \frac{Ky}{l}\right) \approx$$

$$1 + (1-K)(e^{-K} - 2) = 1 + e^{-K} - 2 - K e^{-K} + 2K \approx$$

$$1 + (1-K) - 2 - K(1-K) + 2K = K^2.$$

Derde passage.

Overeenkomstig de tweede passage luidt hier de materiaalbalans:

$$\frac{d(C_3)_y}{dy} + \frac{K}{l} C_3 = \frac{K}{l} (C_2)_y + l \quad (7)$$

De algemene oplossing wordt weer:

$$C_3 = C' e^{-\frac{Ky}{l}}$$

De particuliere oplossing is:

$$C_3 = B' + D' x e^{-\frac{Ky}{l}} + E' x^2 e^{-\frac{Ky}{l}}$$

De uitwerking hiervan is bewerkelijk, hetgeen een reden is om er vanaf te zien. Lord (17) heeft m.b.v. een rekenwijze, die uitgaat van dezelfde grondgedachte als hierboven, maar door het kiezen van andere variabelen tot andere vergelijkingen leidt, het exacte conc.verloop bij zeven passages uitgerekend. Hij heeft zijn uitkomsten vergeleken met die van Hamming (15), die een eenvoudigere maar minder exacte rekenwijze volgde. Verschillen van maximaal 5 % kwamen daarbij aan het licht.

### c) Grafische oplossing van het concentratie-verloop.

Vgl. (7) kan gelden voor elke passage, mits de getallen indices dienovereenkomstig worden veranderd. Algemeen wordt na de  $n^{\text{de}}$  passage het conc.verloop opgelost uit de materiaal-balans:

$$\frac{d C_{n,y}}{\frac{K}{l} dy} = C_{n-1,y+l} - C_{n,y}$$

$C_{n,y}$  = concentratie na  $n$  zonen op plaats  $y$ .

Deze differentiaalvergelijking kan worden omgezet in een differentie vergelijking:

$$\frac{\Delta C_{n,y}}{\frac{K}{l} \Delta y} = C_{n-1,y+l} - C_{n,y}$$

We vervangen de plaatsaanduiding door een getal, die de plaats uitdrukt in het aantal stukjes  $\Delta y$ :

$$\frac{\Delta C_{n,m}}{\frac{K}{l} \Delta y} = C_{n-1,m+\frac{l}{\Delta y}} - C_{n,m} \quad (8)$$

Deze differentie vergelijking kan grafisch worden opgelost door langs een horizontale as stukjes  $\Delta y$  uit te zetten, en op de verticale as de concentratie in de vaste stof. Figuur 6.

Als voorbeeld nemen we  $K = \frac{1}{2}$  en  $\Delta y = \frac{1}{5} l$  ( $l$  = zone-breedte). In figuur 6 is:

$$A = C_{n,m}$$

$$B = C_{n-1,m+\frac{l}{\Delta y}}$$

$$E = C_{n,m+1}$$

Vergelijking (8) wordt:

$$\Delta C_{n,m} = C_{n,m+1} - C_{n,m} = \frac{1}{10} \left( C_{n-1,m+\frac{l}{\Delta y}} - C_{n,m} \right)$$

of grafisch gesproken  $EF = \frac{1}{10} BG$ .

Het is aldus gemakkelijk de constructie van de punten van het conc.profiel uit te voeren, mits het voorafgaande punt bekend is. Het eerste punt op  $y = 0$  wordt gevonden m.b.v. de op blz. 10 vermelde randvoorwaarde:

$$(C_n)_{y=0} = \frac{K}{l} \int_0^l C_{n-1} dy$$

Ook deze integraal is grafisch eenvoudig op te lossen.

In bijgevoegde grafiek I zijn de conc.verlopen van 5 passages uitgetekend, waarbij bovenvermeld voorbeeld is aangehouden. De kruisjes + bij de lijn van de eerste passage zijn de waarden, die uitgerekend zijn m.b.v. vergelijking (3<sup>a</sup>), waaruit blijkt, dat de grafisch gevonden lijn slechts weinig afwijkt van de theoretische.

In grafiek II zijn de conc.verlopen weergegeven, wanneer na elke passage de zone-breedte met een waarde  $\Delta y$  werd verkleind.

Dus:

eerste passage  $\longrightarrow$  zone-breedte 5  $\Delta x$

tweede passage  $\longrightarrow$  zone-breedte 4  $\Delta x$

vijfde passage  $\longrightarrow$  zone-breedte  $\Delta x$

Bij vergelijking van de grafieken I en II blijkt, dat het weinig voordeel biedt om de zone-breedte op de aangegeven wijze te variëren. De concentratie in de vaste stof loopt bij toenemende  $y$  asymptotisch op naar de waarde  $C_0$ . De daarmee corresponderende vloeistof heeft dan een conc.  $C_0/K$ .

D) Het rechter uiteinde van de staaf.

Bij onze berekeningen hebben we steeds het rechter uiteinde van de staaf buiten beschouwing gelaten, m.a.w. we hebben steeds een oneindige hoeveelheid stof bekeken. In werkelijkheid zal op het moment, dat het voorste front van de zone het rechter uiteinde bereikt het zone-smelten overgaan in uitvriezen, waarbij dus stof uitkristalliseert onder afname van de hoeveelheid vloeibare phase. Is  $L$  de lengte van de staaf, en  $l$  de breedte van de zone, dan zal in het stukje van  $L-l$  tot  $L$  de uitgekristalliseerde stof een conc.verdeling krijgen volgens een door Pfann (15) gegeven vergelijking:

$$C = K C_0 (1 - g)^{K-1} \quad \text{voor } L-l \leq y \leq L.$$

$C$  = conc. in uitgekristalliseerde phase ter plaatse  $y$ .



$C_0$  = conc. in de zone op het moment, dat het voorste front van de zone het rechter uiteinde bereikt.

$g$  = de uitgevroren fractie =  $\frac{z}{l}$ .

Het verband tussen  $g$  en  $y$  worden gegeven door:

$$g = \frac{y - (L - l)}{l} \quad \text{voor} \quad L - l \leq y \leq L.$$

Als  $0 < K < 1$ , dan zal het conc.verloop over de gehele staaf na enige passages kwalitatief er uitzien als in figuur 8.

Voor  $K > 1$  zal dit beeld worden als in figuur 9.

E) De invloed van een laminaire grenslaag aan het scheidingsvlak.

We hebben tot nu toe steeds een homogene concentratie in de zone aangenomen, hopende dat dit door diffusie en turbulentie ook wel het geval zal zijn. Aan het grensvlak zal echter menging loodrecht op dit vlak onmogelijk zijn, zodat men daar een stilstaande „grenslaag“ krijgt. Concentratie vereffening zal nu alleen door diffusie door deze grenslaag mogelijk zijn; er bevindt zich dus een concentratie gradiënt in de grenslaag. We tekenen de volgende stationnaire toestand, waarbij weer de eenheid van doorsnede over de staaf aannemende: (figuur 10)

$v$  = snelheid van scheidingsvlak.

$d$  = dikte van laminaire laag.

$C$  = concentratie in vaste phase.

$C_l$  = homogene concentratie in turbulent gebied van de zone.

$C_l'$  = concentratie in de zone, direct aan het scheidingsvlak.

We denken, dat direct aan het scheidingsvlak het theoretisch evenwicht heerst, dus dat:

$$C = K C_l'$$

Per sec. schuift het scheidingsvlak  $v$  cm naar rechts op. In deze tijdseenheid moet t.o.v. een stilstaand vlak een hoeveelheid component B naar rechts worden getranspor-

teerd van  $v (C'_l - C)$ . Dit transport geschiedt:

a) door diffusie:

$$\mathbb{D} \frac{C'_l - C}{d} = k' (C'_l - C)$$

$\mathbb{D}$  = diffusie coëfficiënt.

$k'$  = stofoverdrachtscoëfficiënt.

$$k' = \frac{\mathbb{D}}{d}$$

b) door het naar rechts schuiven van het concentratie gradiënt over een afstand  $v$ . Hierdoor wordt door een stilstaand vlak  $v (C'_l - C_l)$  molen B "geduwd". Deze hoeveelheid is gelijk aan het in figuur 10 getekend parallelogram.

De materiaalbalans luidt dus:

$$v (C'_l - C) = k' (C'_l - C_l) + v (C'_l - C_l) \quad (9)$$

$$C = K C'_l, \text{ dit geeft:}$$

$$v C'_l (1 - K) = (k' + v) (C'_l - C_l)$$

Uitgewerkt:

$$C'_l = C_l \left\{ \frac{v + k'}{k' + K v} \right\} = C_l \left\{ \frac{v + \frac{\mathbb{D}}{d}}{\frac{\mathbb{D}}{d} + K v} \right\} \quad \text{of}$$

$$C'_l = C_l \left\{ \frac{1}{1 - \frac{(1 - K) v d}{v d + \mathbb{D}}} \right\}$$

We voeren een praktische  $K$ -waarde in ( $K^{\#}$ ), die als volgt is gedefinieerd:

$$C = K^{\#} C_l = K C'_l \longrightarrow K^{\#} = K \frac{C'_l}{C_l}. \text{ Dus:}$$

$$K^{\#} = K \left\{ \frac{1}{1 - \frac{(1 - K) v d}{v d + \mathbb{D}}} \right\} = K \left\{ \frac{1}{1 - \frac{(1 - K)}{1 + k'/v}} \right\} \quad (10)$$

Het ideale geval  $K^{\#} = K$  wordt bereikt als:

a)  $K = 0$ , in dit geval is uitvriezen reeds voldoende om maximale zuivering te verwezenlijken.

b)  $\frac{(1-K)}{1+k'/v} \ll 1$ , dus als  $K = 1$   
 of  $\frac{k'}{v} \gg 1$ , hetgeen inhoudt òf  
 $k'$  heel groot of  $v$  heel klein.

Bovenstaande afleiding was gemaakt aan de hand van een geval, waarbij  $0 \ll K \ll 1$ . Voor  $K > 1$  krijgt men een beeld als in figuur 11 is weergegeven.

Hier moet component B naar links worden getransporteerd, terwijl scheidingsvlak naar rechts beweegt. Ook hier luidt de materiaalbalans:

$$v (C - C'_l) = k' (C_l - C'_l) + v (C_l - C'_l)$$

Deze balans is gelijk aan vgl. (9), zodat vgl. (10) voor  $K^{\text{xx}}$  ook geldt voor  $K > 1$ .

$K^{\text{xx}}$  blijkt door dit effect dichter bij 1 te liggen dan  $K$ , hetgeen ongunstig is. Als  $K^{\text{xx}} = 1$  heeft zone smelten geen zin meer. Maar men kan aantonen, dat als  $K \neq 1$  ook altijd zal gelden  $K^{\text{xx}} \neq 1$ . Immers:

$$K^{\text{xx}} = K \left\{ \frac{1}{1 - \frac{(1-K)}{1+k'/v}} \right\} \quad \text{Als } K^{\text{xx}} = 1 \text{ zou zijn, dan moet}$$

$$1 - \frac{(1-K)}{1+k'/v} = K \text{ zijn, of:}$$

$$1 + \frac{k'}{v} - 1 + K = K + K \left( \frac{k'}{v} \right) \text{ hetgeen onmogelijk is.}$$

Ook door insluitingen kan nooit  $K^{\text{xx}} = 1$  worden, omdat een kristallisatie nooit uit enkel insluitingen kan bestaan.

## HOOFDSTUK IV.

### Onderzoekingen.

Aan het begin van dit hoofdstuk zij er op gewezen, dat mij bij de aanvang der proefnemingen weinig of niet bekend was over zone-smelten van andere stoffen dan metalen. De eerste experimenten dragen dan ook het karakter van een oriëntatie, en achteraf zal blijken, dat zowel de keuze van de eerste systemen als de technische uitvoering van de proeven ongelukkig zijn geweest.

Analyses zijn op één van de drie volgende manieren uitgevoerd.

- a) Smeltpuntsanalyses, gedaan in een smeltpuntsbuisje van ca.  $\frac{1}{2}$  mm doorsnede en bevestigd aan een Anschutz thermometer. Beiden bevinden zich in een met water gevuld be-ker- glas, omhuld door een warmte-isolerende mantel. Onder roeren wordt, in de buurt van het smeltpunt van het te onderzoeken systeem, het water  $0,1^{\circ}\text{C}$  per minuut opgewarmd. Voor dit opwarmen wordt een thermostaat gebruikt, waarin de temperatuur van het water geleidelijk kan worden verhoogd (Figuur 12). Steeds wordt het eindsmeltpunt gemeten, omdat dit scherper te bepalen is dan het beginsmeltpunt.
- b) Voor systemen, waarvan component A kleurloos en component B gekleurd is, kan een eventueel zone-smelt-effect met het oog worden geconstateerd. De quantitative analyses worden dan verricht m.b.v. een colorimeter van het type Klett Bio.

De meet-vloeistoffen hebben maximaal een concentratie van  $0,01$  mol kleurstof per liter oplosmiddel. Voor deze lage concentraties mag de wet van Lambert-Beer worden toegepast.

- c) Enkele keren worden de analyses gravimetrisch uitgevoerd.

De experimenten zijn als volgt ingedeeld:

- A) organische systemen.
- B) anorganische zout-hydraten.
- C) anorganische zouten.
- D) organische systemen met roering in de zone.

- E) organische systemen met roering en toevoeging van een derde component.
- F) organische systemen zonder -OH groepen, met roering.

Aan het begin van elk dezer indelingen zal duidelijk worden gemaakt, waarom deze volgorde is gekozen.

A) Organische systemen. De onder deze groep vallende experimenten leverden geen positieve resultaten op, omdat de keuze der systemen, die uit praktische belangstelling was gedaan, om later te noemen redenen, weinig succesvol bleek te zijn. De proeven zullen daarom kort en tabellarisch worden vermeld; zie figuur 13.

Langs de verticale as (horizontale rijen) zijn de hoofdbestanddelen (component A) uitgezet; op de horizontale as de „verontreinigingen“ (component B).

De componentenstelsels zijn genummerd 1 t/m 16.

I, II en III duiden op 3 verschillende gebruikte technieken.

1) Op een horizontale rechthoekige glazen plaat (25 <sup>64</sup> 10 cm) met opstaande randen bevindt zich het te onderzoeken mengsel van ca. 2 mm laag-dikte. Boven<sup>over</sup> ~~om~~ heen verschuift in de lengterichting van de plaat een elektrische verwarmings-spiraal, die over de breedte van de plaat een gesmolten zone veroorzaakt. De breedte van de zone kan worden geregeld.

- a) met een verstelbaar stralingsscherm om het verwarmingsselement;
- b) door de stroomsterkte;
- c) door de afstand element-plaat.

Het element wordt intermitterend verschoven met snelheden van 1-5 mm/minuut.

Perproef worden 5 à 10 zone-passages gebezigd.

De zone-breedte bedraagt 3-6 cm.

II) Een glazen buisje met de te scheiden stoffen hangt in een bekersglas, waarin langzaam water verdampt. Het water-niveau zal dalen en de daarboven uitkomende stof in het buisje zal uitkristalliseren (mits het stolpunt tussen  $100^{\circ}\text{C}$  en kamertemperatuur ligt). Het is dus een geval van uitvriezen. Voordelen zijn de zeer eenvoudige uitvoering en de goed regelbare, geleidelijke kristallisatie. Water van  $95^{\circ}\text{C}$  verdampte met een snelheid van 1 cm per 35 minuten. Een moeilijkheid vormt echter het slechte contact tussen vast-vloeistof tengevolge van krimpen van de stof bij het stollen. Deze moeilijkheid kan worden ondervangen door een opstelling als weergegeven in figuur 14. Het contact vast-vloeistof wordt verzekerd door de op het open been van de U-buis gezette gasdruk.

III) In een derde methode wordt een verticale glazen buis, gevuld met de beide componenten, m.b.v. een schroef-moer mechanisme door een met een gasvlam verhitte koperen ring geleid met een snelheid van 1 mm/minuut. Figuur 15. Ter hoogte van de ring ontstaat aldus een gesmolten zone. Het uitkristalliseren wordt geregeld door de buis te koelen in een, met water van geschikte temperatuur gevuld, bekersglas. De glazen buis moet dik zijn om de druk t.g.v. het uitzetten van de stof bij smelten op te vangen.

#### Opmerkingen.

Van de genoemde systemen is alleen iets bekend over de K-waarde van het systeem stearinezuur-palmitinezuur, aannemende dat deze is af te leiden uit het T-x diagram van het nagenoeg identieke systeem laurinezuur-myristinezuur (resp.  $\text{C}_{12}$  en  $\text{C}_{14}$  carbonzuren) dat wel bekend is. (19, blz. 185). Zie figuur 16 en ook blz. . Wel is uit dezelfde literatuurbron de liquidus lijn (die het bovenste smeltpunt als functie van de concentratie geeft) voor het systeem stearinezuur-palmitinezuur bekend, hetgeen van belang is voor de kwantitatieve smeltpuntsanalyses. De liquidus lijn heeft hetzelfde verloop als die in figuur 16. De aanname, dat het T-x diagram van het systeem  $\text{C}_{16}$  -  $\text{C}_{18}$  zuren hetzelfde voorkomen heeft als dat van het systeem  $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{14}$  zuren is dus redelijk.

Voor een concentratie van 20 % palmitinezuur leidt men een K-waarde af van  $K \approx \frac{1}{2}$ .

Aangezien bij de overige systemen de molecuulbouw der componenten geheel verschillend is, en steeds een smeltpuntsverlaging optreedt bij toevoeging van de tweede component, mag een K-waarde in de buurt van nul worden verondersteld.

Voorbeelden:

|   |          |
|---|----------|
| 1) smeltpunt van gebruikte zuiver stearinezuur: | 69,1°C   |
| met 1 % sudanrood                               | : 68,7°C |
| met 17 % paraffine (smeltpunt 60°C)             | : 66,2°C |
| 2) smeltpunt van zuiver palmitinezuur           | : 62,0°C |
| smeltpunt van gebruikte palmitinezuur           | : 61,8°C |
| met 5 % azobenzeen                              | : 58,7°C |

In het algemeen werd een concentratie van 1 gew. % component B aangehouden; echter bij proeven 1 en 12 ook: 0,03 % en 0,1 %;

bij proef 4 ook : 5 %

bij proef 6 ook : 0,1 %

bij proeven 2 en 14 : 20 %

bij proeven 3 en 13 : 17 %.

Colorimetrisch werden gemeten de systemen: 1, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15 en 16.

Smeltpuntanalyses werden uitgevoerd voor de systemen 1, 2, 3, 4, 6, 13 en 14.

Bij geen van de experimenten is enig duidelijk effect waarneembaar geweest. Wel werd een gering smeltpuntsverschil van 0,4°C geconstateerd bij het systeem stearinezuur-paraffine (proef 13) na 5 zone passages, n.l. 68,3°C aan het begin van de buis, en 67,9°C aan het einde.

Verder was er een kleursverschuiving zichtbaar bij het systeem naphthaleen-azobenzeen (proef 5). De sterke verdamping van het naphthaleen maakte de passage van meer dan twee zonen onmogelijk en de quantitative analyse zinloos.

Bekijkt men een aan zone-smelten onderworpen mengsel van b.v. stearinezuur-sudanrood microscopisch dan valt het

op, dat de kleurstof zich bevindt in gleuven en holten van practisch kleurloze kristallen van het zuur. Laat men hetzelfde mengsel plotseling uitkristalliseren (afschrikken), dan ziet men homogeen gekleurde kristallen. Dit zou erop kunnen wijzen, dat het zone-smelt effect in principe wel aanwezig is, maar wordt tegengewerkt door adsorptie, insluitingen of gebrekkige menging in de gesmolten phase.

#### B) Anorganische zouthydraten.

Gezien het geringe positieve resultaat met de onder A) genoemde organische systemen, is gezocht naar een anorganisch systeem met een smeltpunt in hetzelfde temperatuurgebied. Gekozen is een mengsel van  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$  (geel, smeltpunt  $37^\circ\text{C}$ ) en  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$  (violet, smeltpunt  $95^\circ\text{C}$ ). Met het oog op de gevoeligheid van deze hydraten voor de vochtigheid van de lucht, bevindt zich het mengsel (9,2 gr  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$  en 0,65 gr  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$ ) in een horizontale glazen buis (lengte 30 cm., diameter 2 cm), die van de buitenlucht is afgesloten door een U-buis, gevuld met paraffine-olie. Het gesmolten mengsel kristalliseert uit zichzelf onregelmatig en zeer langzaam (5 cm/24 uur). Het zone-smelten en uitkristalliseren kunnen echter goed geregeld en versneld worden door in de zone, met een magneet buiten de buis, een ijzeren kogeltje te roeren. Met een stukje ijs wordt gekoeld ter plaatse van het uitkristalliserend grensvlak.

Het roeren is bovendien bevordelijk voor het handhaven van een gelijke concentratie in de zone, want het is gebleken, dat de onderlinge diffusie, na het met elkaar in contact brengen van de beide verschillend gekleurde en gesmolten hydraten, voor het oog uiterst langzaam verloopt.

Na 10 passages viel een kleine kleursvariatie over de lengte van de buis waar te nemen. Een gravimetrische bepaling bevestigde dit. Van beide uiteinden werden nauwkeurig monsters van ca 1 gr afgewogen, Het chroom werd gravimetrisch als  $\text{BaCrO}_4$  bepaald. Resultaat:

aan het begin van de buis is conc.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$  7,8 gew.%,  
aan het einde van de buis is conc.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$  5,5 gew.%.



## C) Anorganische zouten.

Het kleine, maar duidelijke effect bij het systeem  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ aq} - \text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$  was aanleiding om met anorganische stoffen verder te werken. Gezocht werd een anorganisch stelsel, dat aan de volgende eisen voldoet:

- 1) het fasen-diagram voor het vast-vloeistof gebied moet bekend zijn;
- 2) de componenten moeten in de zone volledig in elkaar oplossen;
- 3) de componenten mogen niet ontleden;
- 4) de verdamping moet gering zijn;
- 5) analyses moeten mogelijk zijn, en liefst eenvoudig voor een stelsel waarvan de B-component gekleurd is, behalve dat hierdoor colorimetrie mogelijk wordt, kan men aldus het verloop van de concentratie zien.

Na enig zoeken en experimenteren werd genomen het systeem  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CrO}_4$  (geel). Hiervan is het smeltdiagram bekend uit (7). Zie figuur 17.

Beide zouten lossen zonder ontleding in vloeibare toestand geheel in elkaar op.

Het zone-smelten werd uitgevoerd in langwerpige porseleinen schuitjes van 15 cm lengte, die langzaam over een spleet-gasvlam werden heengetrokken.

|                    |   |
|--------------------|---|
| Zone-breedte       | : $1\frac{1}{2} - 2$ cm.                          |
| Snelheid           | : 1 cm/10 minuten.                                |
| Beginsamenstelling | : 4,38 gr NaCl, 0,08 gr $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ |
| Aantal zones       | : 2   |

Het concentratie-verloop werd colorimetrisch gemeten met water als oplosmiddel (Figuur 19). Op het oog was reeds een duidelijk effect waarneembaar.

Gezien het veel lagere smeltpunt van  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  dan dat van NaCl is het begrijpelijk, dat relatief meer chromaat is verdampt, zoals uit het concentratie-verloop valt af te leiden: oppervlak A is groter dan oppervlak B, hetgeen niet met de materiaalbalans klopt.

Het systeem  $\text{KCl} - \text{K}_2\text{CrO}_4$  (2,69 resp. 0,067 gr) bevat

componenten met twee dicht bij elkaar liggende smeltpunten. Ook hiervan is het smeltdiagram bekend, Figuur 18, Lit<sup>v</sup>. (20). De uitvoering van de proef is geheel gelijk aan de vorige. Het conc.verloop ziet er uit als weergegeven in figuur 20.

Op grond van de op blz. 15 vermelde formule zou voor  $K = 0$  (zoals het geval is met beide bovengenoemde systemen) ook de praktische K-waarde:  $K^{\text{pr}} = 0$  moeten zijn. Men zou dus met eenmalig uitvriezen de maximale reiniging kunnen verkrijgen. Het blijkt, echter, dat pas na enkele zone passages een bijna maximale zuivering wordt bereikt. Ons inziens moet dit worden toegeschreven aan insluitingen van zonevloeistof door de kristalliserende stof.

De praktische K-waarde ( $K^{\text{pr}}$ ) moet hiervoor worden gecorrigeerd, hetgeen echter op moeilijkheden stuit. In ieder geval is het duidelijk, dat ook voor systemen met  $K = 0$  het zin heeft om zone smelten toe te passen.

Bovenstaande stelsels hebben een eutecticum. De concentratie van de B-component in de zone kan daarom niet hoger worden dan de eutectische samenstelling. De concentratie in de uitkristalliserende phase wordt dan ook die van de eutectische samenstelling. Men kan zich verbeelden, dat de stoffen zich als één component zijn gaan gedragen, of dat  $K = 1$  is geworden. Zie ook de opmerking op blz. 6.

Vervolgens is gezocht naar een systeem van anorganische stoffen met  $K = \text{ca } \frac{1}{2}$ , omdat dit de K-waarde is van het stelsel stearinezuur + 20% palmitinezuur. Hiervoor is het systeem NaCl-AgCl gekozen, waarvan het smeltdiagram uit (21) bekend is en wordt weergegeven in figuur 21.

Uitvoering van de proef:

lengte schuifje : 14 cm;  
 zone-breedte :  $1\frac{1}{2}$ -2 cm;  
 snelheid : 1 cm/6 min.;  
 samenstelling : 4,36 gr NaCl-0,22 gr AgCl;  
 aantal zone passages : 2.

Het AgCl werd gravimetrisch bepaald door uitwassen van het NaCl met water. Het concentratie-verloop is in figuur 22 getekend, waarin ook het theoretisch concentratie-verloop is weergegeven, zoals die in grafiek I is af te leiden.

D) Organische systemen met roering in de zone.

Terugkerende tot de organische stoffen, is men geneigd de betere resultaten met de anorganische stelsels toe te schrijven aan de veel grotere thermische beweging der anorganische moleculen, die immers een veel hoger smeltpunt en een lager moleculair gewicht hebben dan de organische moleculen. Hoe groter n.l. de bewegelijkheid der moleculen is, des te kleiner zal de laminaire grenslaag zijn en des te groter de diffusiesnelheid daarin. (Zie hoofdstuk III, E, blz. 4 ).

Men kan bij gesmolten organische stoffen een grotere bewegelijkheid der moleculen verkrijgen door:

- a) intensief te roeren;
- b) een viscositeit-verlagende stof toe te voegen, waardoor tevens de K-waarde beïnvloed kan worden. Dit laatste komt in dit hoofdstuk onder E) ter sprake.

Een proefopstelling werd gemaakt als in figuur 23 is getekend.

Lengte schuitje : 14 cm.  
 Zonesnelheid : 1 cm/10 min.  
 Zonebreedte : 5 cm.

De volgende systemen werden aldus onderzocht:

- a) stearinezuur +  $\frac{1}{2}$  % sudanrood. Twee passages. Colorimetrisch gemeten, geen effect.
- b) Stearinezuur +  $K_2CrO_4$ . Eén passage. Het chromaat loste practisch niet op, maar gaf een mooi beeld van de stromingen in de zone tengevolge van het roeren.
- c) Stearinezuur + 17 % palmitinezuur. Vijf passages. Geen effect bij smeltpuntsbepalingen.
- d) Stearinezuur + helianthine, dat moeilijk oplost. Na drie passages was colorimetrisch gemeten enig effect waarneembaar. Conc. einde : Conc. begin = 5 : 3.

Men moet echter de mogelijkheid in het oog houden, dat onopgeloste helianthine met de zones is meegesleept.

e) Stearinezuur + 1 %  $\text{CrCl}_3$ . Vier passages. Colorimetrisch gemeten, geen effect.

E) Organische, geroerde systemen met toevoeging van een derde stof aan de zone.

De proeven sub D) wekken de indruk, dat het roeren alleen niet voldoende is om de organische moleculen een voldoende bewegelijkheid te geven. Een tweede, reeds genoemde mogelijkheid om dit alsnog te verkrijgen is de toevoeging van een derde stof aan de zone. De taak van deze derde component kan zijn:

- a) de oplosbaarheid van component B in de zone verhogen (resp. verlagen) voor systemen met  $0 < K < 1$  (resp. met  $K > 1$ ).
- b) de viscositeit in de zone verlagen, waardoor grotere bewegelijkheid der moleculen, kleinere grenslaag en betere diffusie.
- c) desorberend werken aan het kristalliserend grensvlak.

De derde component, een vloeistof, kan al of niet oplossen in de gesmolten phase. In het eerste geval kan men dan spreken van omkristalliseren, in het tweede geval van extraheren, met dien verstande, dat de benodigde hoeveelheid derde stof (waarin wordt omgekristalliseerd, resp. waarmee wordt geëxtraheerd) relatief zeer gering is. In het ideale geval gaat de derde component volledig met de zone mee.

Het zone-smelten werd uitgevoerd in een glazen buis, inwendige diameter 5 mm, lengte ca. 30 cm, waarvan de middelste 15 cm gevuld zijn met het mengsel en de uiteinden met plastic cyländertjes om de uitvoering van de proef technisch mogelijk te maken (injecteren van de derde stof; verplaatsing van de stof in de buis opvangen). Figuur 24. Verder werd er geroerd met een, door een laagje glas omhuld, stukje weekijzer, dat met behulp van een roterende magneet in trilling werd gebracht. De verwarming en afkoeling werd geregeld met warme, resp. koude lucht, welke geblazen werd in twee naast elkaar liggende kamertjes, waardoorheen de glazen buis getrokken wordt met een snelheid van 1 cm/10 min. De zone breedte bedroeg steeds ca.  $2\frac{1}{2}$  cm.

PROEVEN:

- a) Stearinezuur +  $\frac{1}{2}$  % sudanrood + ca.  $\frac{1}{2}$  cc hexanol per passage. Na 3 passages geen effect. Het hexanol loste in de zone op, maar ging onvolledig met de zone mee.
- b) Stearinezuur +  $\frac{1}{2}$  % methyleenblauw + per passage ca.  $\frac{1}{2}$  cc aethanol-water (1:1). Na twee passages werd een duidelijk kleurverschil waargenomen. Colorimetrisch werd gemeten dat de methyleenblauw concentratie op 3 cm van het begin en de concentratie op 3 cm van het einde (na uitdrogen van alcohol-water) zich verhouden als 1:4,5.
- c) Stearinezuur + 1 % sudanrood + ca.  $\frac{1}{2}$  cc aethanol-water (1:1). Na twee passages werd een zwak kleurverschil waargenomen; colorimetrie wees een concentratie verhouding tussen begin en einde van de buis aan van 11:12.
- d) Stearinezuur + 1 % carotheen. Voor de eerste passage werd  $\frac{1}{2}$  cc aethanol toegevoegd; voor de tweede passage  $\frac{1}{2}$  cc aethanol-benzeen (1:1). Een duidelijk kleurverschil viel waar te nemen. Analyses bleken onmogelijk, omdat inmiddels het carotheen door oxydatie met luchtzuurstof kleurloos was geworden.
- e) Stearinezuur + 13,5 % palmitinezuur. Aethanol (95 %) werd als injectievloeistof toegevoegd. Na 5 passages was het smeltpunt aan het begin van de buis: 67,3 - 67,4°C, smeltpunt aan het einde 67,1°C, hetgeen met een concentratie-verschuiving van ca.  $1\frac{1}{2}$  % palmitinezuur correspondeert.

## F) Organische systemen zonder -OH groepen.

Maken we een overzicht van alle proeven met organische systemen, die een gering of duidelijk effect opleverden, dan verkrijgt men het volgende lijstje:

- A) stearinezuur - paraffine (gering effect).  
naphthaleen - azobenzeen (gering effect).
- D) stearinezuur - helianthine.
- E) stearinezuur - mehtyleenblauw.  
stearinezuur - carotheen.

Het is mogelijk, dat de geringe effecten van de eerste twee systemen toegeschreven moeten worden aan de achteraf minder goed gebleken technische uitvoering.

Hieronder volgen twee organische systemen, waarop alle technieken van zone-smelten zijn toegepast en die nooit enig effect vertoonden:

stearinezuur - sudanrood.

stearinezuur - palmitinezuur.

Bekijkt men de chemische formules van alle bovengenoemde componenten, dan valt het op, dat de beide componenten van de tweede groep -OH groepen in hun moleculen hebben; bij de systemen met effect heeft minstens één component van de twee geen -OH groepen.

Mogelijkerwijze werkt het verschijnsel van de moleculaire associatie van -OH groepen, de zogenaamde „waterstofbruggen”, (22) de evenwichtsinstelling bij het zone-smelten tegen.

Dit was aanleiding om nog enkele organische stelsels, waarvan de componenten geen -OH groepen bevatten, nader te onderzoeken.

De technische uitvoering is daarbij verder verbeterd. Het glazen schuitje (15 cm lang) wordt getrokken in een met een laagje siliconen-vet bedekte metalen goot, waarvan in het midden van zijn platte bodem een gat van 5 cm lengte is uitgespaard. Het schuitje wordt naar links getrokken (de zone gaat naar rechts), terwijl de goot en het schuitje naar links een beetje oploopt. Dit laatste is gunstig om na enige zone-passages een gelijkmatig verdeelde hoeveelheid stof over de lengte van het schuitje te handhaven (23). Over de bodem van het linker gedeelte van de goot stroomt koud water tot aan het gat. Dit bevordert een zeer gelijkmatige uitkristallisatie en maakt het mogelijk de sneldraaiende glazen staaf, die als roerder fungeert, op minder dan 1 cm afstand van het grensvlak te plaatsen. Verder ontstaan hierdoor ook kleinere kristallen, hetgeen bevordelijk is voor een regelmatige kristallisatie. Figuur 25. De verwarming geschiedt door de met behulp van een kleine gasvlam verwarmde lucht via een trechtervormige spleet te leiden naar het rechter gedeelte van het gat.

Als eerste systeem werd gekozen een mengsel van 9,97 gr azobenzeen en 1,06 gr dibenzyl (= 8 %, de moleculaire gewichten zijn gelijk). Het T-x diagram is enigszins bekend uit (24) en (25), en is in figuur 26 weergegeven. Een K-waarde van  $\frac{1}{2}$  is op grond hiervan aangenomen. Drie passages met zone-

breedte van 4-5 cm werden er door gestuurd met een snelheid van 1 cm/10 min. De volgende smeltpunts-analyses werden gemaakt: (zie figuur 27)

| Plaats vanaf linker uiteinde | Smeltpunt | Concentratie dibenzyl | $C/C_0$ |
|------------------------------|-----------|-----------------------|---------|
| 1/4 cm                       | 65,9°C    | 4½ %                  | 0,50    |
| 1 1/3                        | 65,3°     | 6                     | 0,74    |
| 4                            | 64,5°     | 7½                    | 0,94    |
| 9                            | 64,0°     | 8                     | 0,99    |
| 12 - 14                      | 59,8°     | 17½                   | 2,15    |

Het is technisch niet mogelijk tot het laatste uiteinde uit te kristalliseren. De laatste twee cm's kristalliseren tegelijk uit en hebben dus eenzelfde concentratie.

Verder zij nog opgemerkt, dat zich in het linker gedeelte van het schuitje meer stof per lengte-eenheid bevond dan in het rechter gedeelte.

Als tweede systeem werd gekozen 11,01 gr dibenzyl en 0,13 gr azobenzeen (= 1,16 %), hetgeen correspondeert met de andere zijde van het T-x diagram. De technische uitvoering is geheel gelijk aan de vorige. Vijf zone-passages van 4-5 cm breedte werden er door gestuurd met een snelheid van 1 cm/10 min. De concentraties werden colorimetrisch gemeten door oplossen van monsters van ca. 0,3 gr in 10 ml benzeen. Figuur 28.

| Plaats vanaf linker uiteinde | Smeltpunt | Concentratie azobenzeen | $C/C_0$ |
|------------------------------|-----------|-------------------------|---------|
| 1/4 cm                       |           | 0,77 %                  | 0,67    |
| 2½                           |           | 0,60                    | 0,52    |
| 6                            |           | 0,57                    | 0,49    |
| 6 3/4                        |           | 0,60                    | 0,52    |
| 10                           |           | 1,41                    | 1,22    |
| 11 - 14                      |           | 1,76                    | 1,51    |

Het is niet duidelijk waarom de concentratie van azobenzeen in linker uiteinde iets hoger is dan 2 tot 4 cm verderop. Mogelijkerwijze is de kristallisatie aan het begin onre-

gelmatig is geweest, waardoor meer insluitingen hebben plaatsgevonden.

Ook systemen, waarvan slechts één component -OH groepen bezit, zouden, zoals reeds opgemerkt, effect moeten vertonen. Daarom is onderzocht het stelsel stearinezuur-azobenzeen, waarvan alleen het stearinezuur een -OH groep in zijn molecuul heeft. Dit stelsel heeft bij vorige proeven nooit positieve resultaten opgeleverd. Er werd afgewogen: 9,98 gr stearinezuur + 0,099 gr azobenzeen (= 0,98 gew. %). Technische uitvoering weer gelijk aan de vorige. Vijf zone-passages. Concentraties zijn colorimetrisch gemeten door oplossen van monsters van ca. 0,1 gr in 10 ml cyclohexanol. Figuur 29.

| Afstand vanaf linker uiteinde | concentratie azobenzeen | $C/C_0$ |
|-------------------------------|-------------------------|---------|
| 1/4 cm                        | 0,55 %<br>gew.          | 0,56    |
| 1,2 cm                        | 0,67                    | 0,68    |
| 2½ cm                         | 0,86                    | 0,88    |
| 4,2 cm                        | 0,90                    | 0,92    |
| 5,6 cm                        | 1,01                    | 1,03    |
| 8,2 cm                        | 1,10                    | 1,12    |
| 9,7 cm                        | 1,46                    | 1,48    |
| 12 - 15 cm                    | 1,75                    | 1,78    |

Ook hier bevond zich in het linker gedeelte van het schuitje meer stof dan in het rechter gedeelte, zodat de grafiek een naar links verschoven beeld geeft.



## HOOFDSTUK V.

### Nabeschouwing.

- 1) Zone-smelten met enig gunstig resultaat is ook voor niet-metallische kristallijne stoffen mogelijk gebleken. Daarbij is het volgende aan het licht gekomen.
  - a) De bewegelijkheid der moleculen in de gesmolten phase moet voldoende groot zijn voor een snelle en volledige menging. Anorganische stoffen zullen hieraan meestal wel voldoen; organische stoffen vaak niet, in welk geval een krachtig roeren in de zone noodzakelijk is.
  - b) Een sterke koeling ter plaatse van de kristallisatie is gunstig gebleken.
  - c) Toevoeging van een derde component leidt in bepaalde gevallen tot gunstige resultaten.
  
- 2) De invloed van de diffusiecoëfficiënt, de snelheid van kristallisatie en de „dikte van de grenslaag” is nagegaan.

~~Ook hier bevond zich in het linker gedeelte van het gedeelte, zodat de grafiek een naar links verschoven beeld geeft.~~
  
- 3) In enkele gevallen is een vergelijking met de theorie mogelijk door het langs grafische weg afgeleide concentratieverloop in een onderzocht systeem. Kwalitatief valt een duidelijke overeenkomst te constateren met de theoretische waarden. De kwantitatieve afwijkingen zijn wellicht het gevolg van insluitingen, onvoldoende menging en/of van de sub 2) genoemde factoren.
  
- 4) Vermoed wordt, dat physische krachten als de -OH associatie tussen twee componenten en de adsorptie aan kristalvlakken een storende invloed uitoefenen.
  
- 5) Een eventuele apparatuur zal aan de volgende eisen moeten voldoen:
  - a) Er moeten vele honderden zone-passages na elkaar kunnen plaats vinden voor het geval  $K^x$  nadert tot 1. (Zie opmerking blz. 7 ).

b) Roering in de zone moet mogelijk zijn. Gedacht wordt aan de mogelijkheid om de roerder tevens als verwarmingselement te gebruiken.

c) De sterkte van koeling en verwarming, de snelheid van kristallisatie, en de breedte van de zone moeten geregeld kunnen worden.

Bij voorkeur zal het apparaat continu kunnen werken.

6) Het zone-smelten lijkt gunstig voor het concentreren of verwijderen van een component, die in kleine concentratie voorkomt in een andere stof.

Ook het scheiden van mengkristallen, die door omkristallisatie zich niet laten splitsen en bij destillatie temperatuur ontleden, kan wellicht geschieden door zone-smelten.

-----

○ Auto matisch

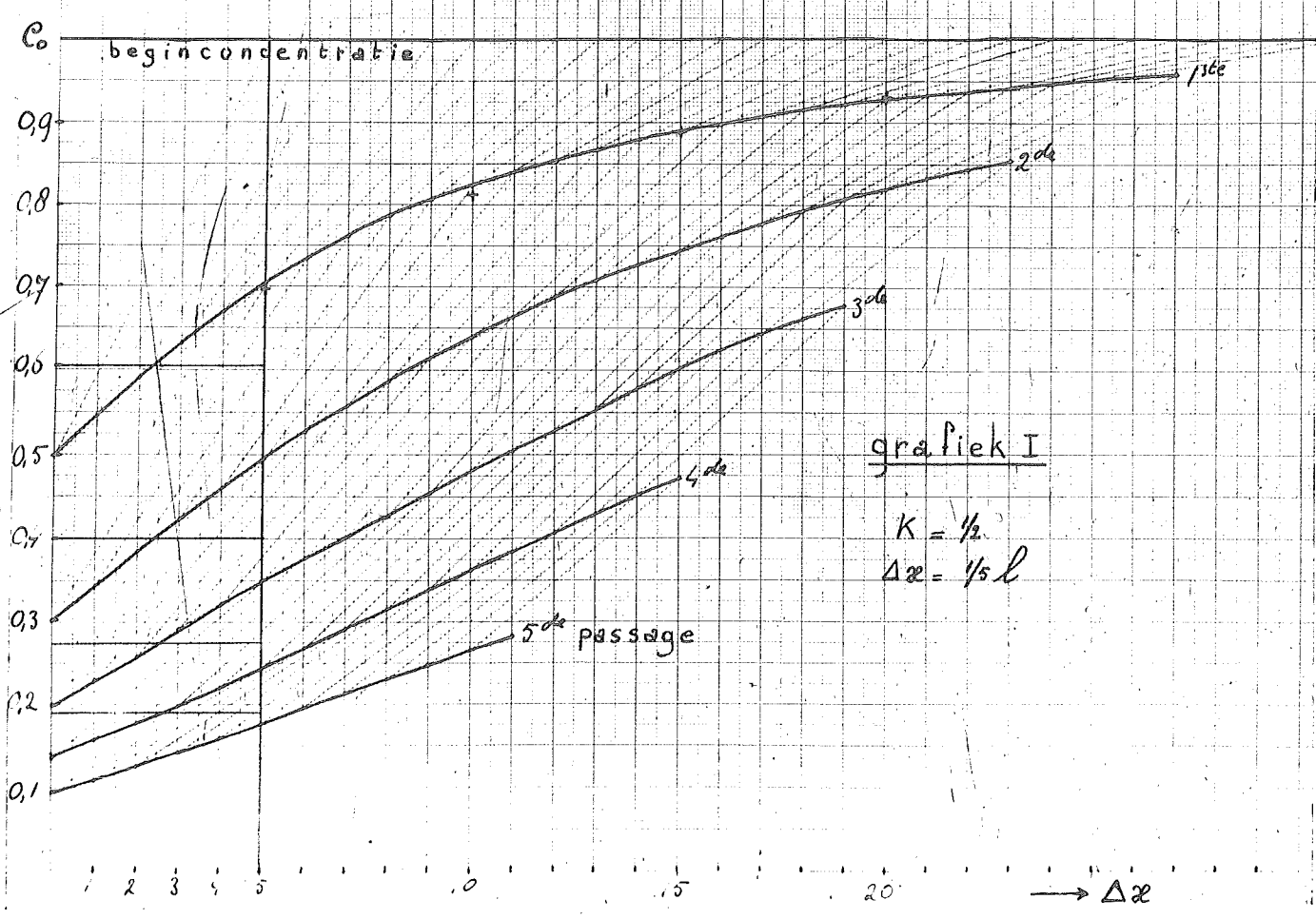
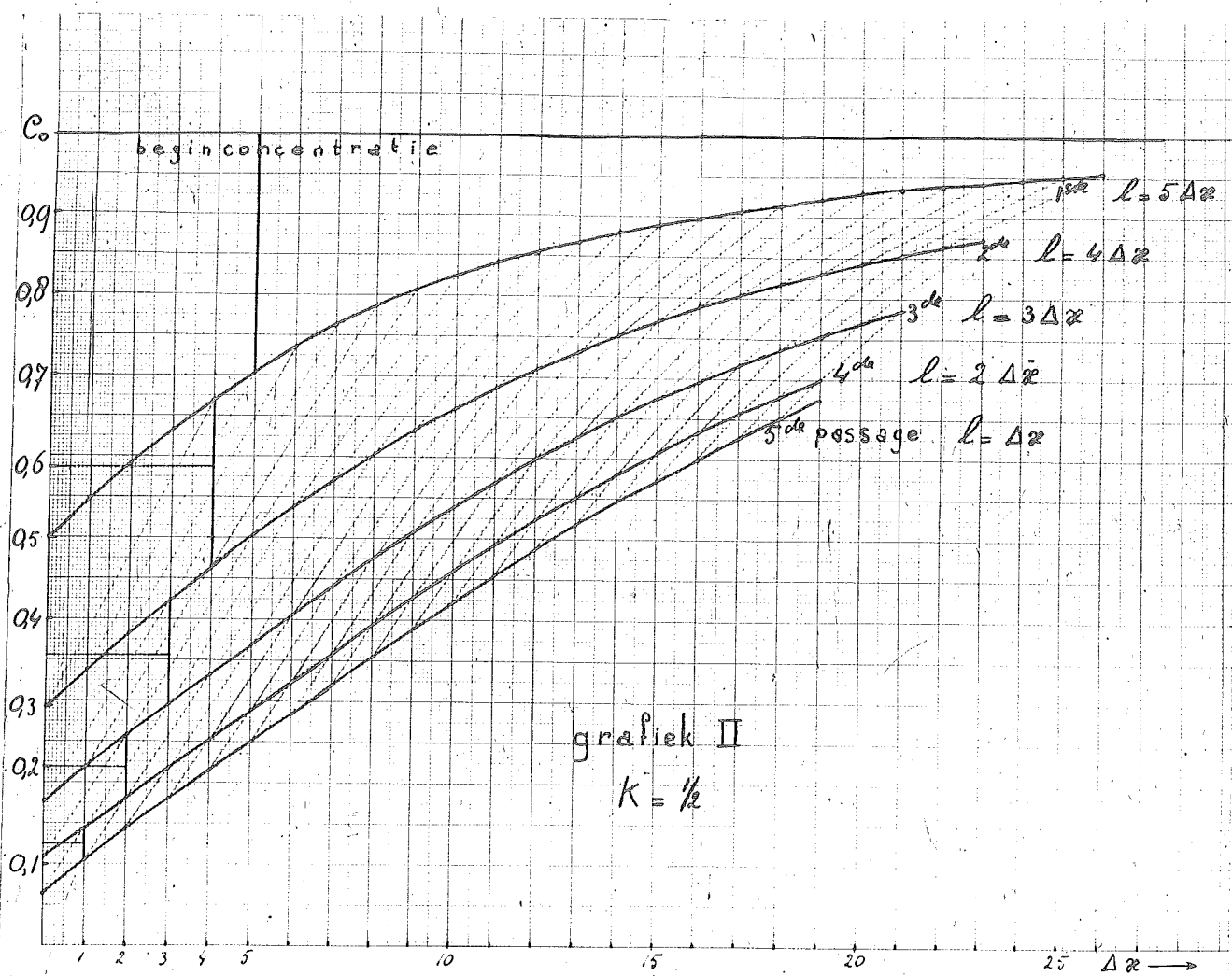
LITERATUURLIJST.

- 1) Schumacher, E.E. Journ. of Metals, Nov. 1953, 1428.
- 2) Brace, P.H. Rev.Sc.Instr. 26 (1955) 303.
- 3) Westinghouse Electric Co. Chem.Eng.News 33 (1955) 1968.
- 4) Heywang, W. Z.Naturforschung 9 (1954 A) 561.
- 5) Keck, P.H. Rev.Sc.Instr. 25 (1954) 331.
- 6) Rugare, A.S. Metal Progress, Febr. (1955) 87.
- 7) Pohl, R.G. Journ.Appl.Phys. 25 (1954) 668.
- 8) Tanenbaum, M. Trans.Am.Inst.Min.Met.Eng. 200  
(1954) 762.  
Journ. of Metals 6 (1954) ?
- 9) Montariol, F. Cont.Rend. 238 (1954) 815.
- 10) Detwiller, D.P. Journ. of Metals 7 (1955) 203.
- 11) Kremann, R. Anwendung physikalisch-chemischer  
Theorien auf technische Prozesse  
(1911) blz. 134.
- 12) Forsyth, J.S. Trans.Inst.Chem.Eng. 33 (1955)  
No 2, p. 122.
- 13) Scheffer, F.E.C. Heterogene evenwichten in unaire  
en binaire stelsels (1952) blz.  
98-113.
- 14) Landolt & Börnstein Physikalischemische Tabellen I,  
blz. 594 en 694.
- 15) Pfann, W.G. Journ. of Metals, July (1952) 747.
- 16) Reiss, H. Trans.Am.Inst.Min.Met.Eng. 200  
(1954) 1053.
- 17) Lord, N.W. Journ. of Metals (1953) 1531.
- 18) Burris, L. Journ. of Metals Sept.(1955 II)  
1017.
- 19) Bailey, A.E. Melting and solidification of fats,  
blz. 185 en 199.
- 20) Landolt & Börnstein Zie 14) blz. 600-607.  
Zemczužny, Z.S. Anorg.Chemie 57 (1908) 267  
Ann.Instit.Pol. Pt 69 171 (1915) 24.
- 21) Landolt & Börnstein Zie 14) blz. 595.
- 22) Holleman, A.F. Leerboek der organische chemie,  
blz. 71, 97, 98.
- 23) Pfann, W.G. Journ. of Metals, Nov. (1953) 1441.
- 24) Pascal & Normand Bull.Soc.Chem.de Paris 13 (1913)  
156.
- 25) Beck, K. Z.Phys.Chem. 48 (1904) 658.

NIET GERAADPLEEGDE LITERATUUR.

- Pfann, W.G. \ "Redistribution of solutes by formation and solidification of a molten zone". Journ. of Metals 6 (1954) 294.
- Tiller, W.A. \ "The redistribution of solute atoms during the solidification of metals". Acta Metallurgica 1 (1953) 428-437.
- Pfann, W.G. \ "Continuous Multistage separation by zone melting". Journ. of Metals 7 (1955) 297.
- Chalmers, B. "The preparation of single crystals and bicrystals by the controlled solidification of molten metals". Can.Journ. of Physics 31 (1953) 132.
- Pfann, W.G. \ "Purification and prevention of segregation in single crystals of germanium". Physical Review (1953) 332.
- Pfann, W.G. \ "Segregation of two solutes with particular reference to semiconductors". Journ. of Metals, Aug. (1952) 861.
- Camp, P. "Resistivity striations in Ge crystals". Journ.Appl.Phys. 25 (1954) 459.
- Wagner, C. \ "Theoretical analysis of diffusion of solutes during the solidification of alloys". Journ. of Metals, Febr. (1954) 154.
- Hall, R.N. \ Journ.Phys.Chem. 57 (1953) 836.  
"Segregation of impurities during the growth of Ge and Si single crystals".
- Bradshaw, S.E. \ "Phenomena observed in the melting and solidification of germanium". Journ.Electrochem.Soc. June (1954) 293.
- Pfann, W.G. \ Chem. and Eng. News March (1956) 1440.  
"Zone-melting".

-----



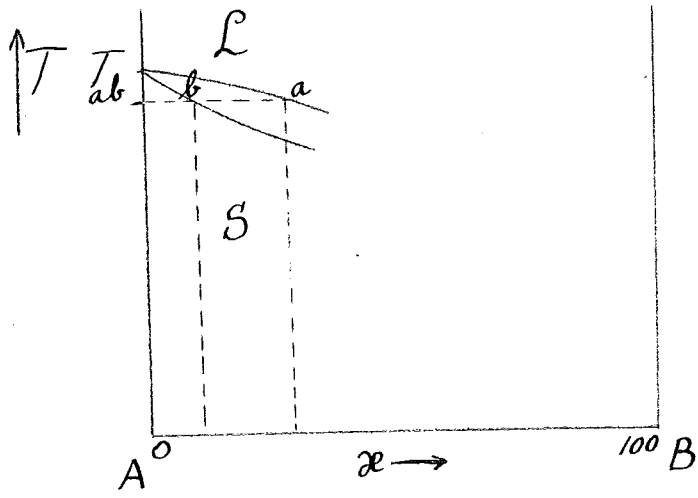


Fig. 1

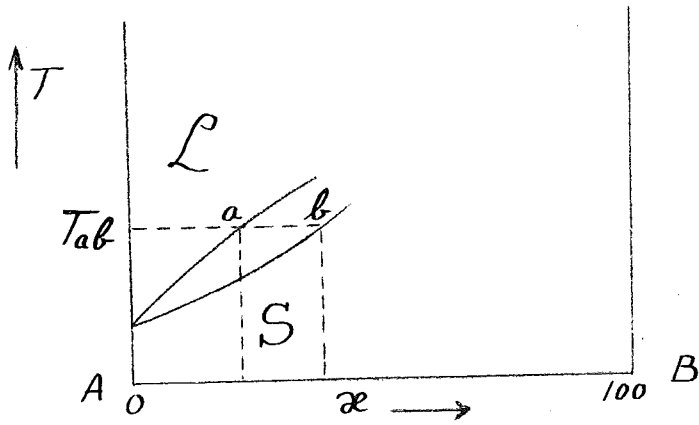


Fig. 2

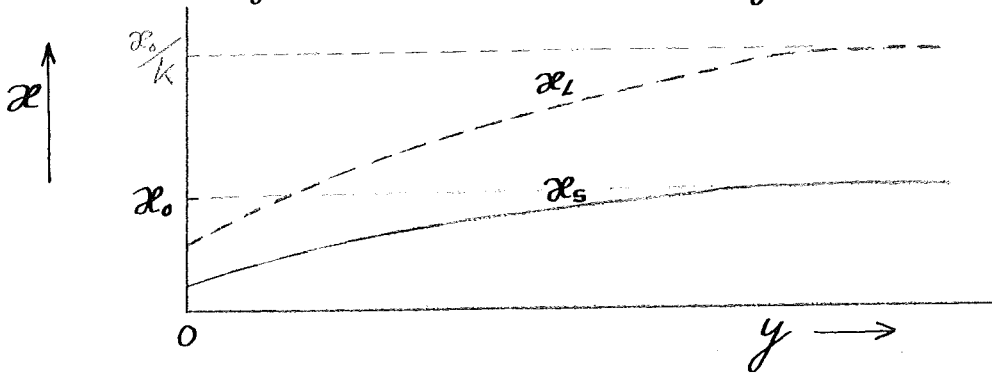
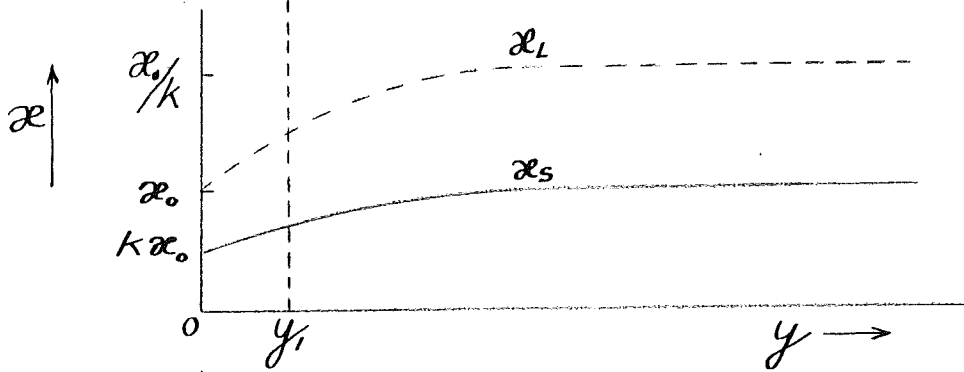
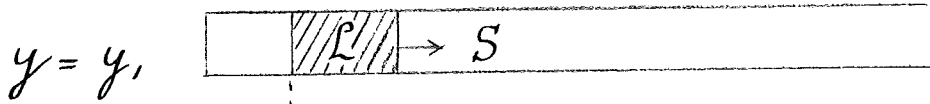
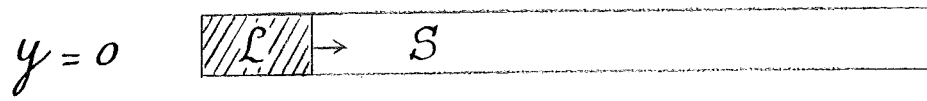


fig. 3

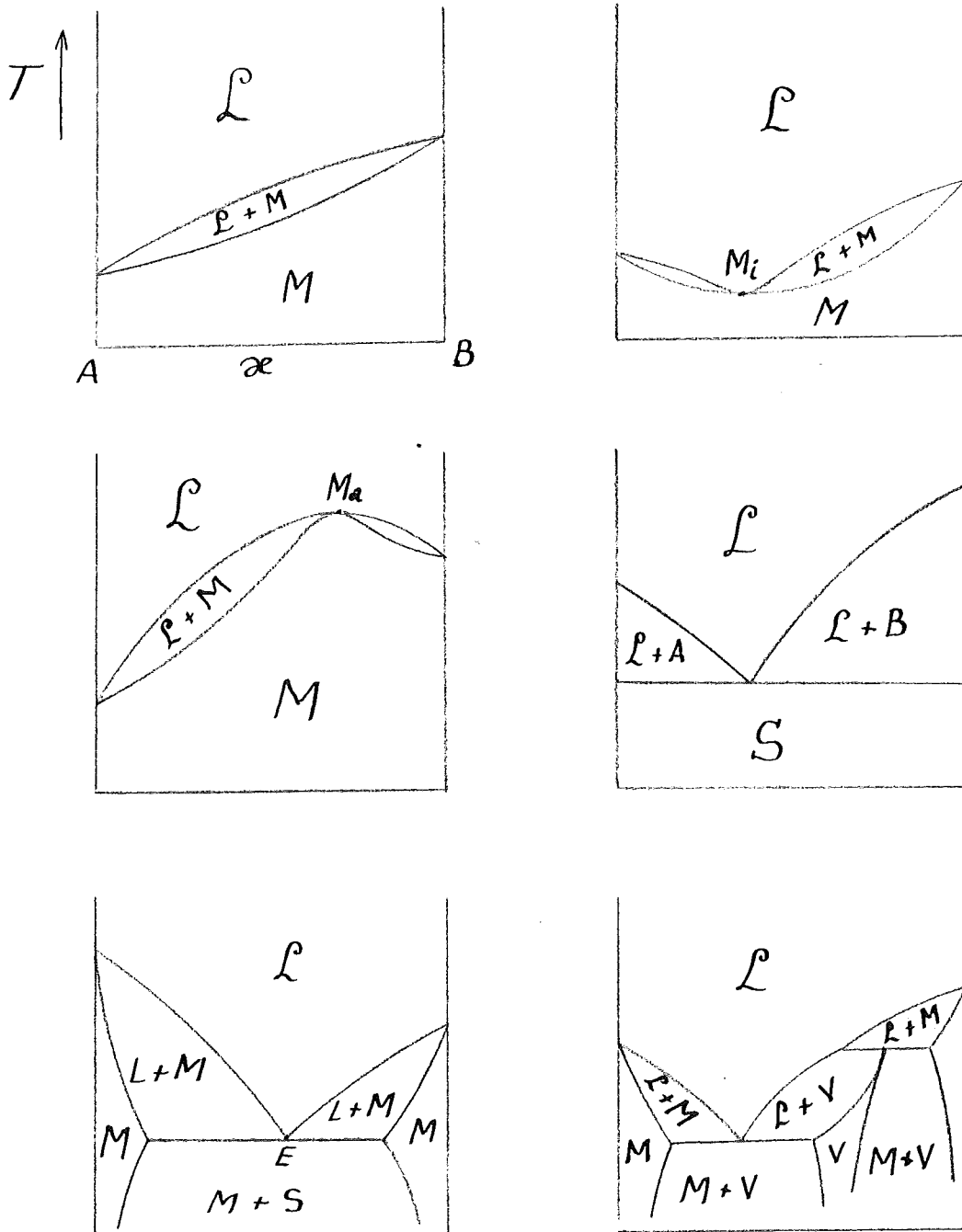


fig. 4.



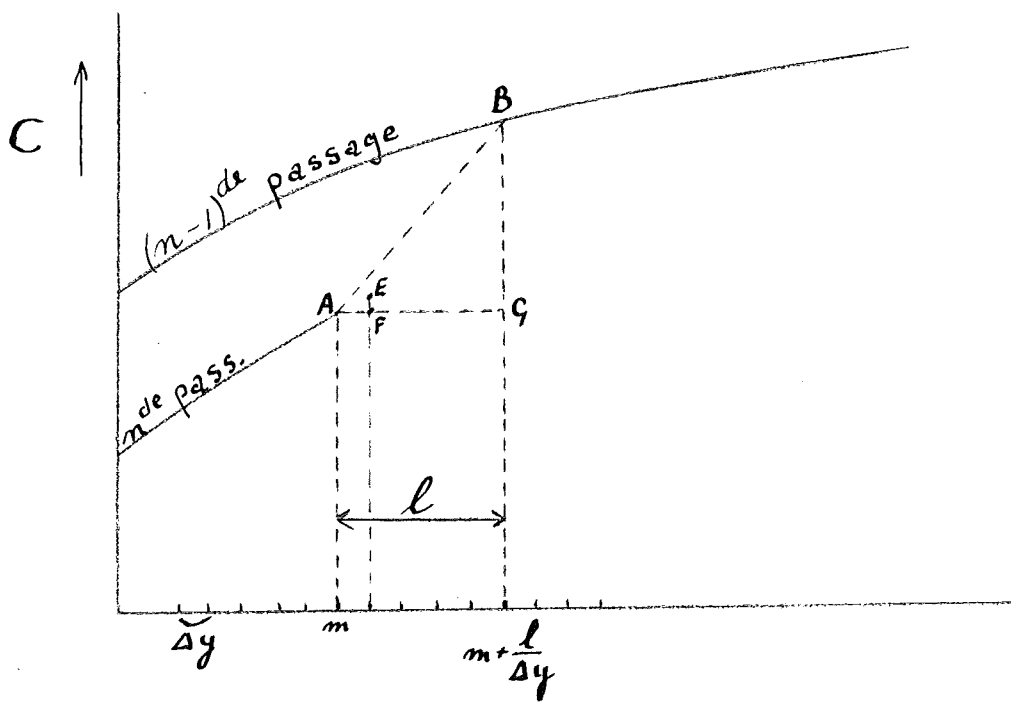


Fig. 6

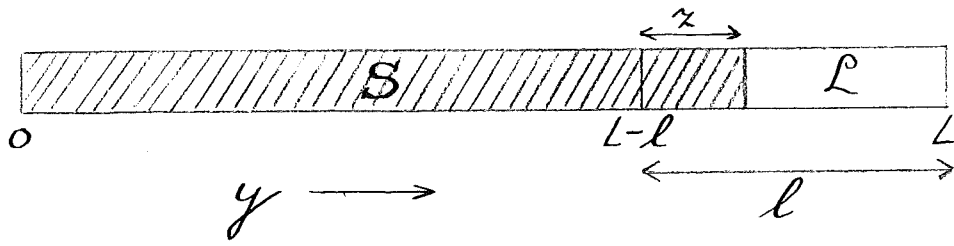


Fig. 7

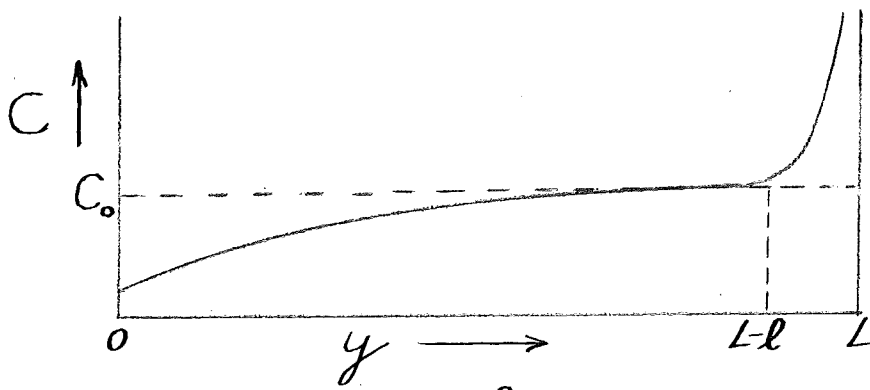


Fig. 8

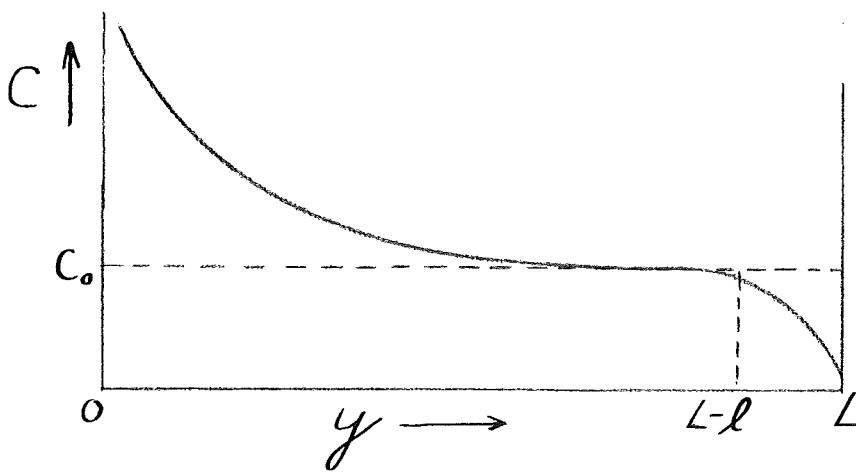


Fig. 9

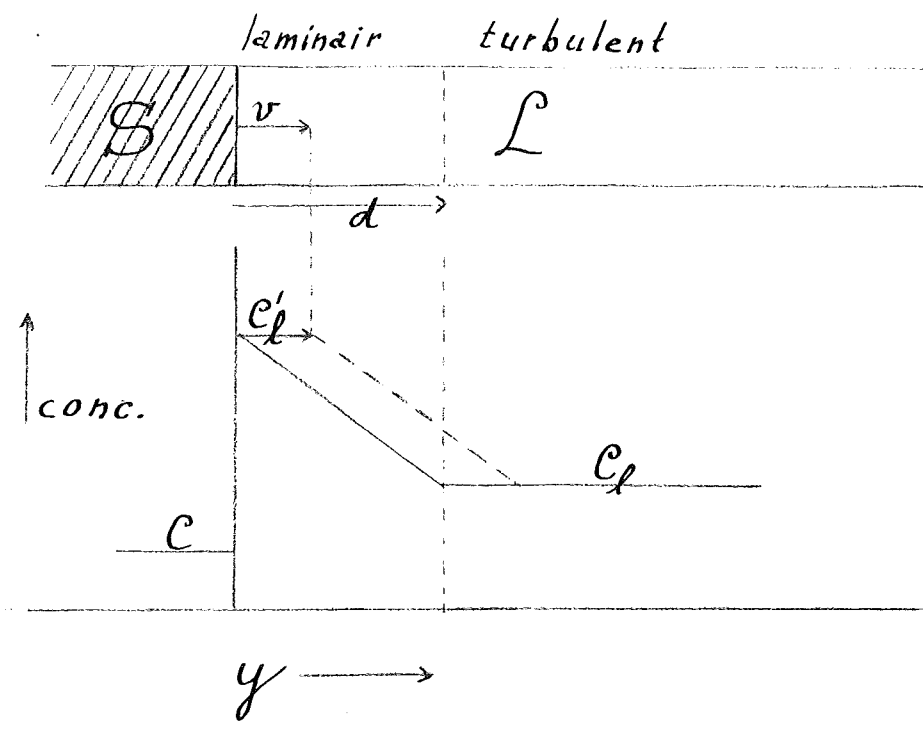


Fig. 10

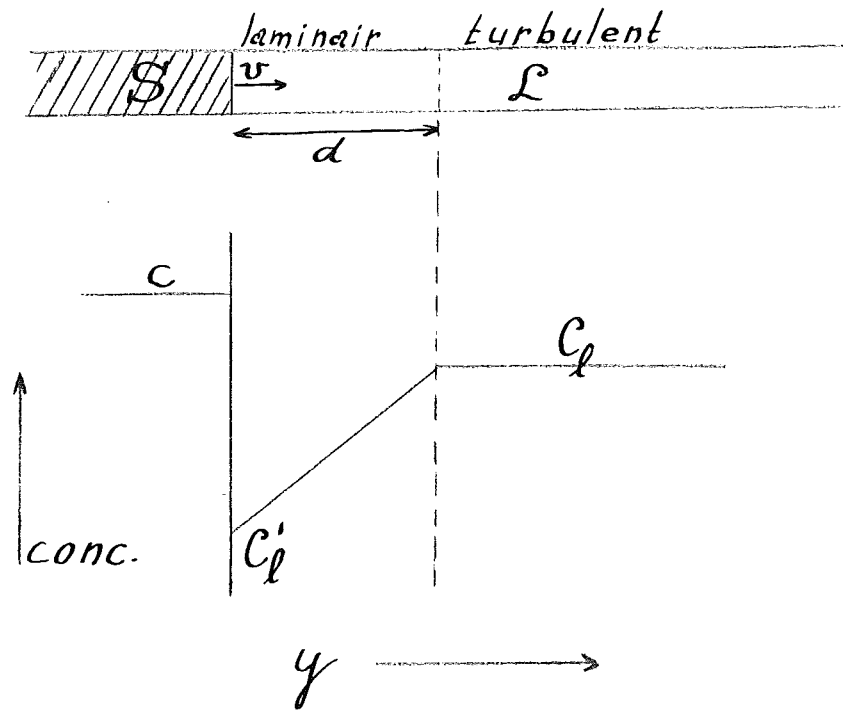


Fig. 11

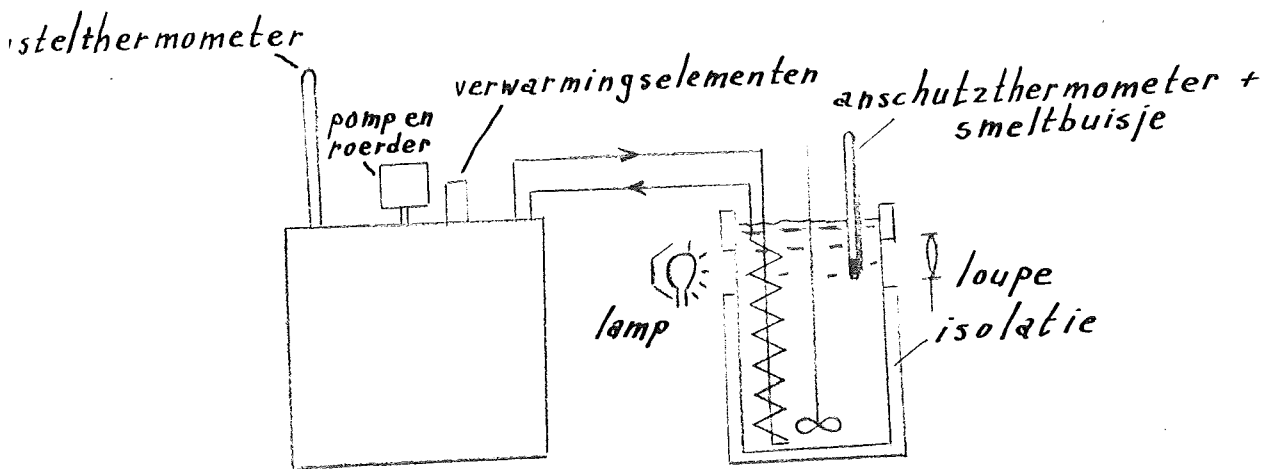


Fig. 12

|               | I         |               |            | II        |           |          | III        |             |            |           |           |               |
|---------------|-----------|---------------|------------|-----------|-----------|----------|------------|-------------|------------|-----------|-----------|---------------|
|               | 1         | 2             | 3          | 7         | 8         | 9        | 10         | 11          | 12         | 13        | 14        |               |
| stearinezuur  |           |               |            |           |           |          |            |             |            |           |           |               |
| palmitinezuur |           |               | 4          |           |           |          |            |             |            |           |           |               |
| naphthaleen   |           |               | 5          |           |           |          |            |             |            |           |           |               |
| paraffine     |           |               | 6          |           |           |          |            |             | 15         |           |           |               |
| water         |           |               |            |           |           |          | 16         |             |            |           |           |               |
|               | sudanrood | palmitinezuur | azobenzeen | paraffine | sudanrood | botergel | azobenzeen | methylblauw | azobenzeen | sudanrood | paraffine | palmitinezuur |

Fig. 13

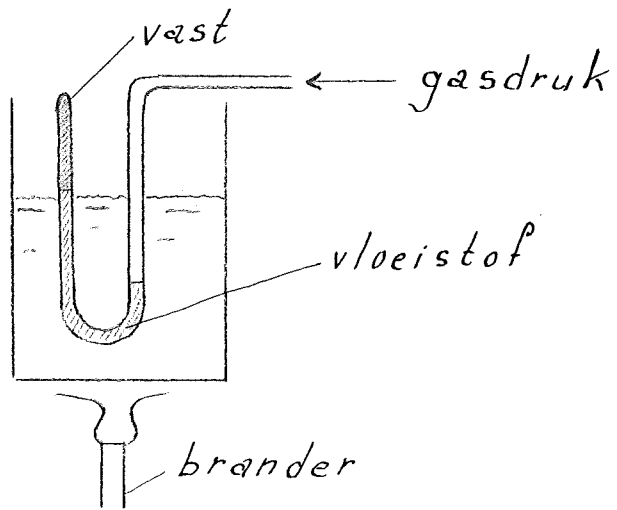


Fig. 14

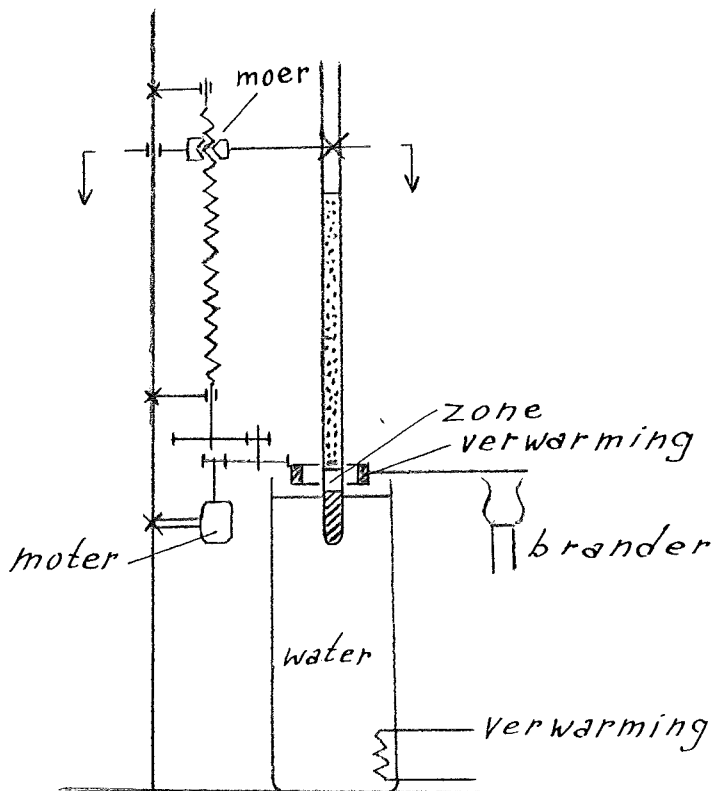


Fig. 15

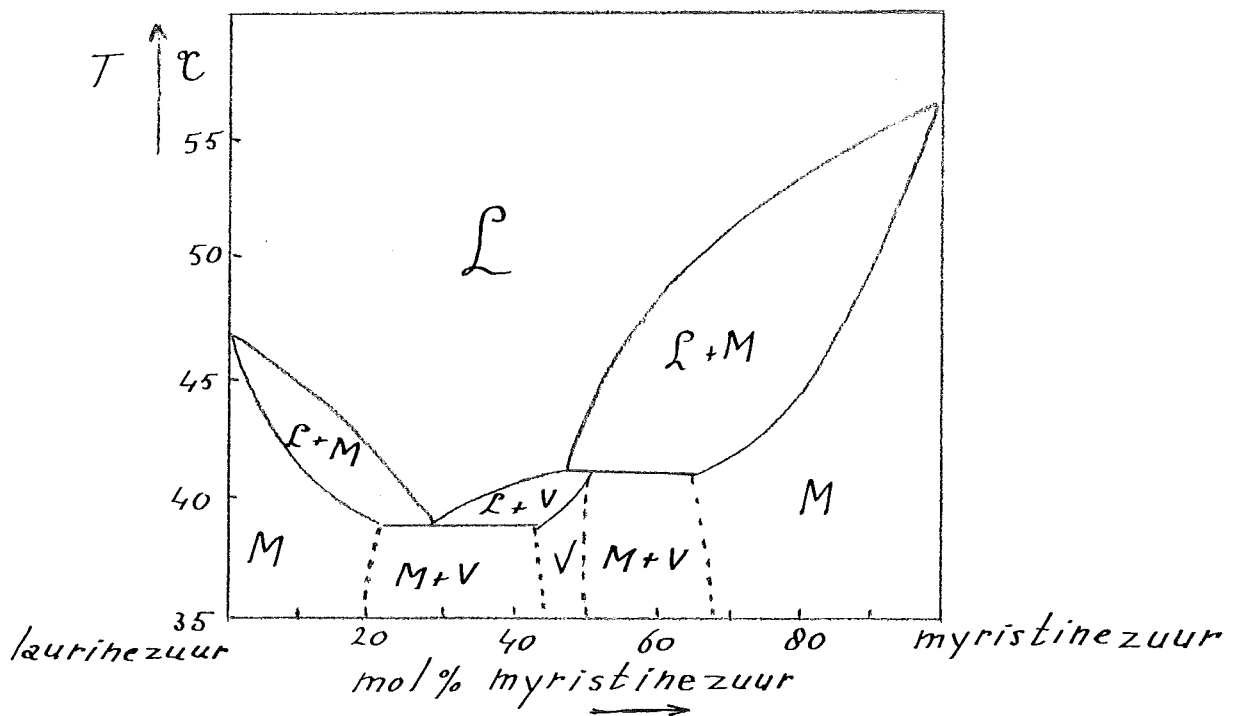


Fig. 16

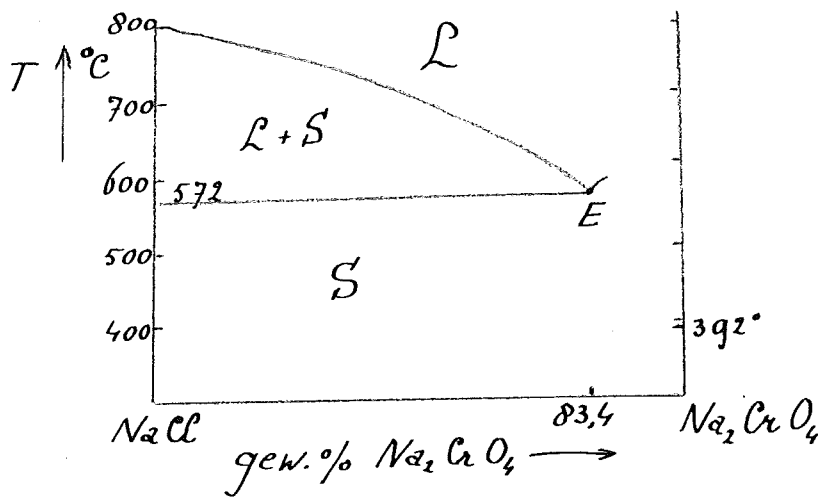


Fig. 17

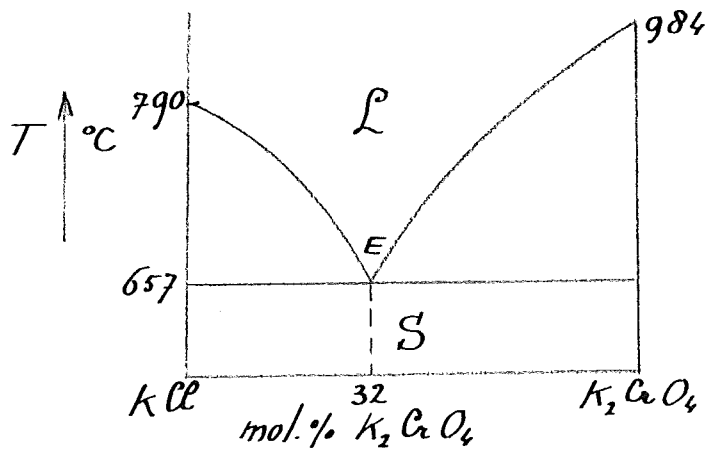
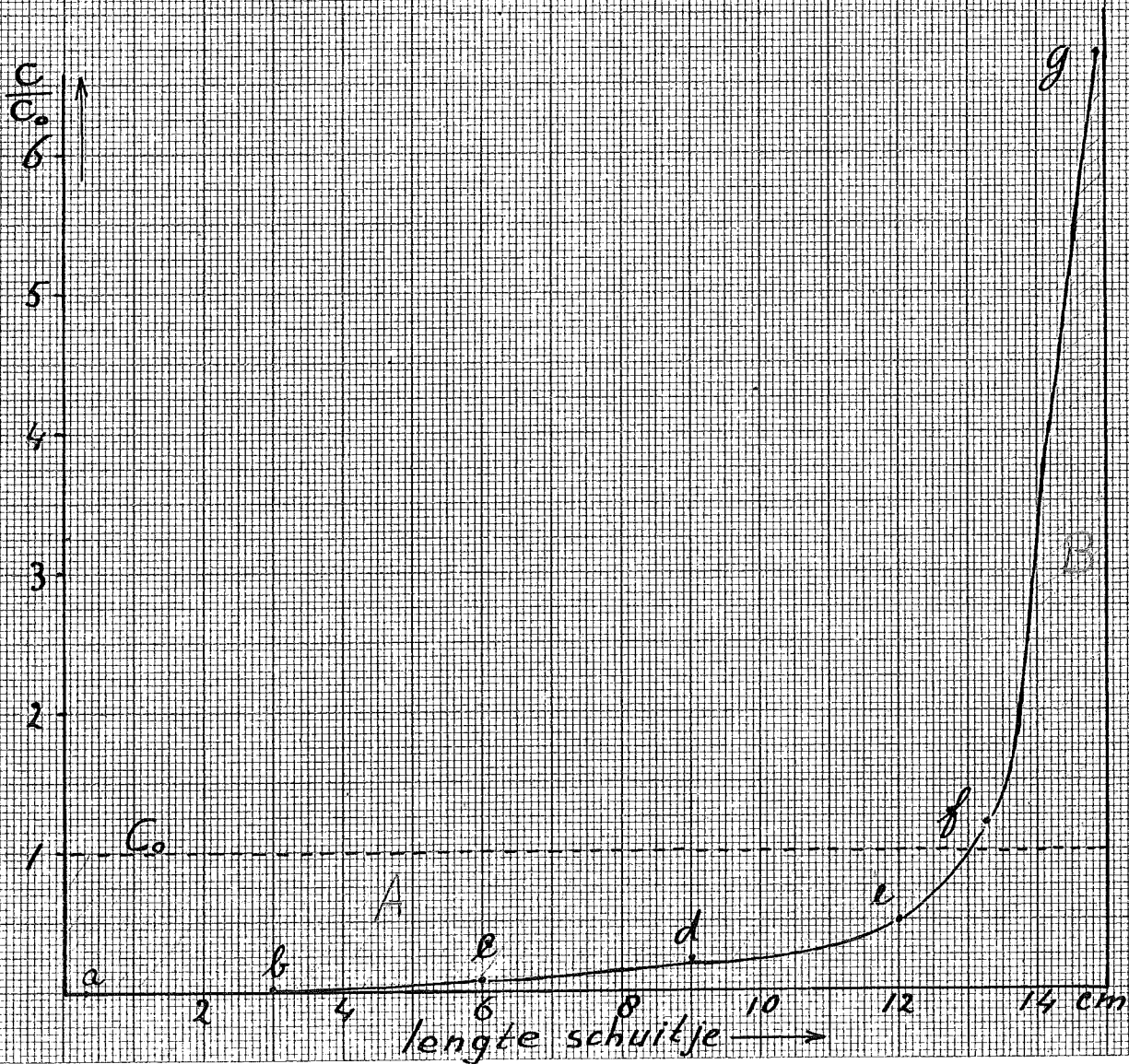


Fig. 18

| meetpunt   | a   | b    | c    | d    | e    | f    | g   |
|--|-----|------|------|------|------|------|-----|
| conc. in gewichts % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 0   | 0,06 | 0,15 | 0,43 | 0,91 | 2,2  | 12  |
| plaats in schuitje in cm                               | 0,3 | 3    | 6    | 9    | 12   | 13,2 | 15  |
| $C/C_0$  | 0   | 0,03 | 0,08 | 0,24 | 0,51 | 1,2  | 6,7 |

$$C_0 = 1,76 \text{ gew. \% } \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Fig. 19





| meetpunt                      | a | b    | e    | d    | e    | f    |
|-------------------------------|---|------|------|------|------|------|
| conc. in<br>gew. % $K_2CrO_4$ | 0 | 0,11 | 0,09 | 0,72 | 6,7  | 19,2 |
| plaats in schuitje<br>in cm   | 2 | 5    | 8    | 11   | 12½  | 14½  |
| $C/C_0$                       | 0 | 0,05 | 0,05 | 0,36 | 3,45 | 9,6  |

$$C_0 = 2,0 \text{ gew. \% } K_2CrO_4$$

fig. 20



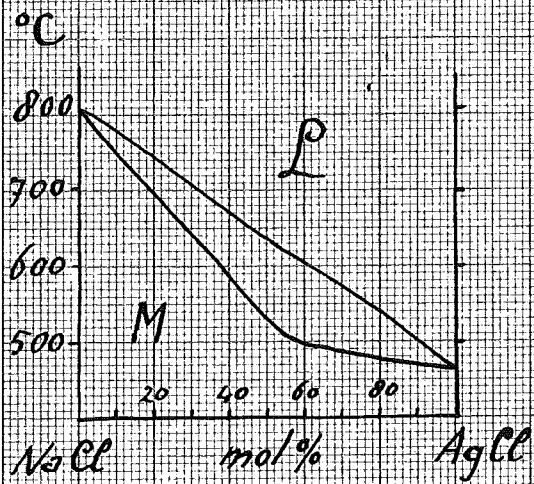
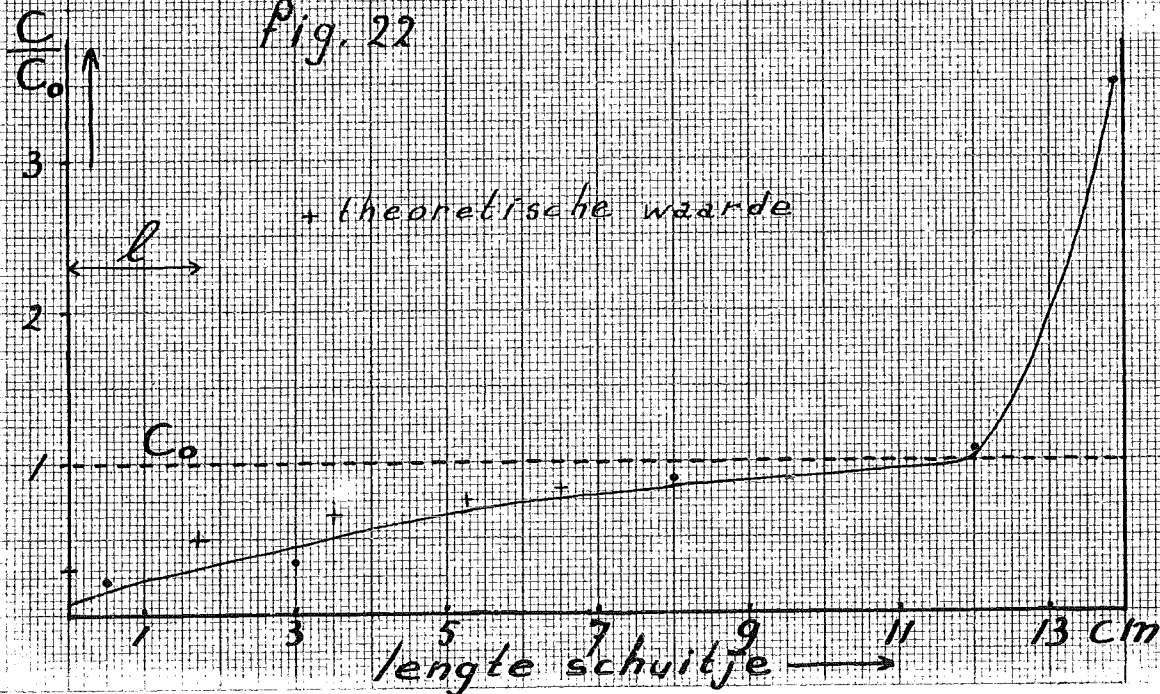


Fig. 21

| meetpunt           | a    | b    | c    | d    | e    |
|--------------------|------|------|------|------|------|
| gew. % AgCl        | 1,0  | 1,7  | 4,3  | 5,2  | 16,8 |
| plaats in schuitje | 0,5  | 3    | 8    | 12   | 14   |
| $C/C_0$            | 0,22 | 0,35 | 0,90 | 1,08 | 3,50 |

$$C_0 = 4,8 \text{ gew. \% AgCl}$$

Fig. 22



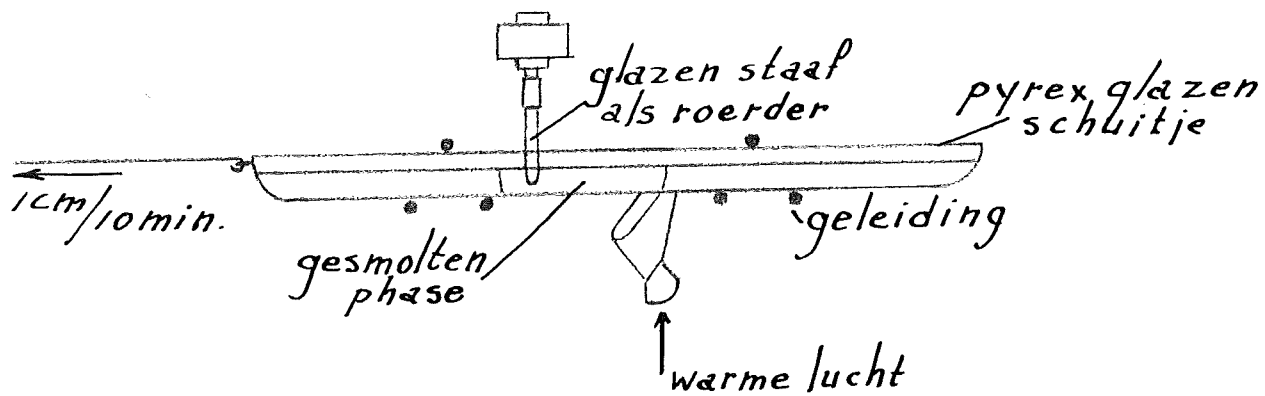


fig. 23

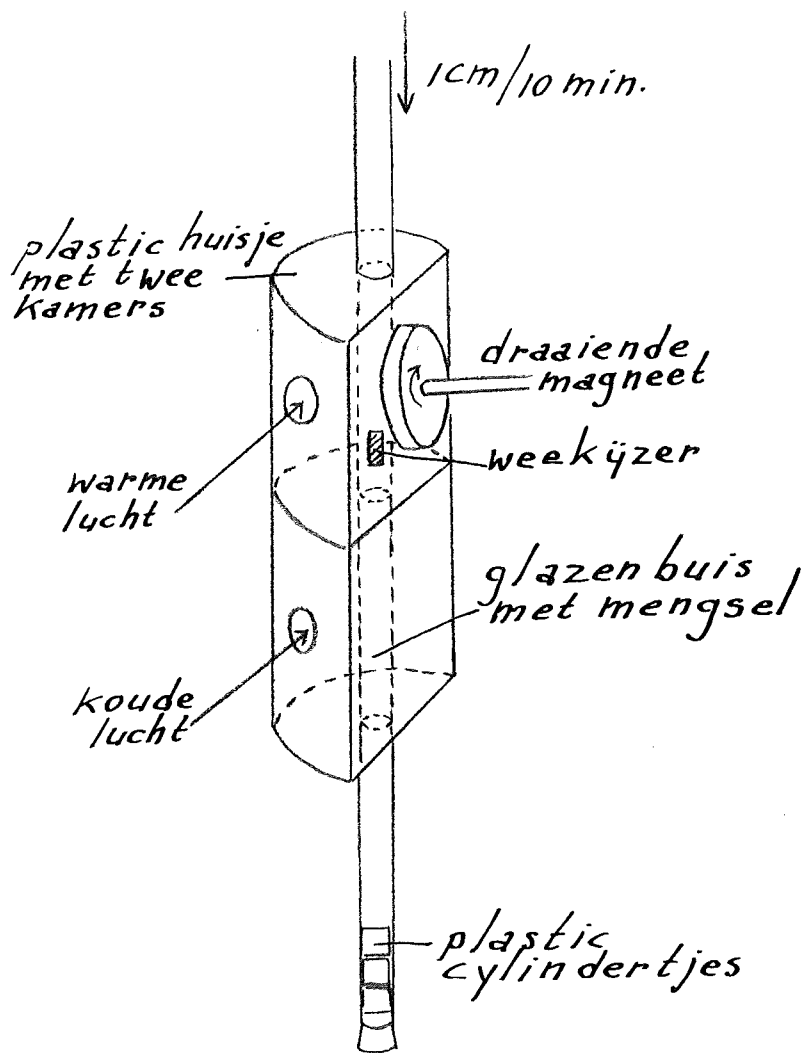


fig. 24

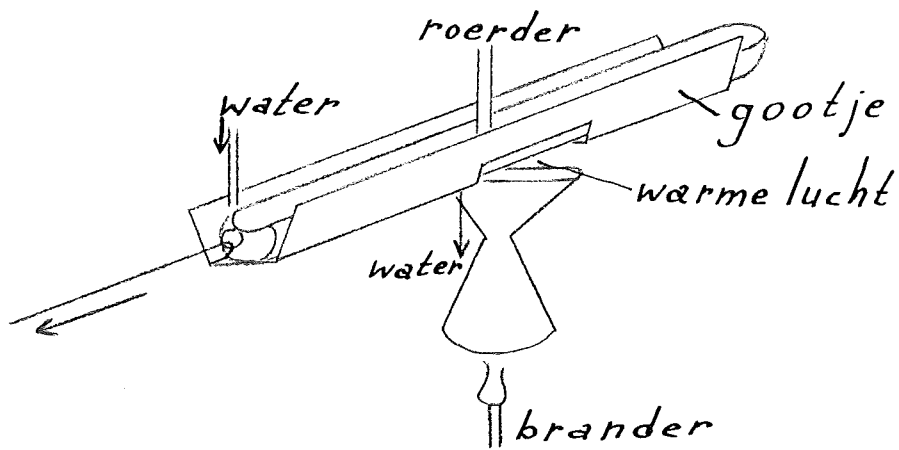
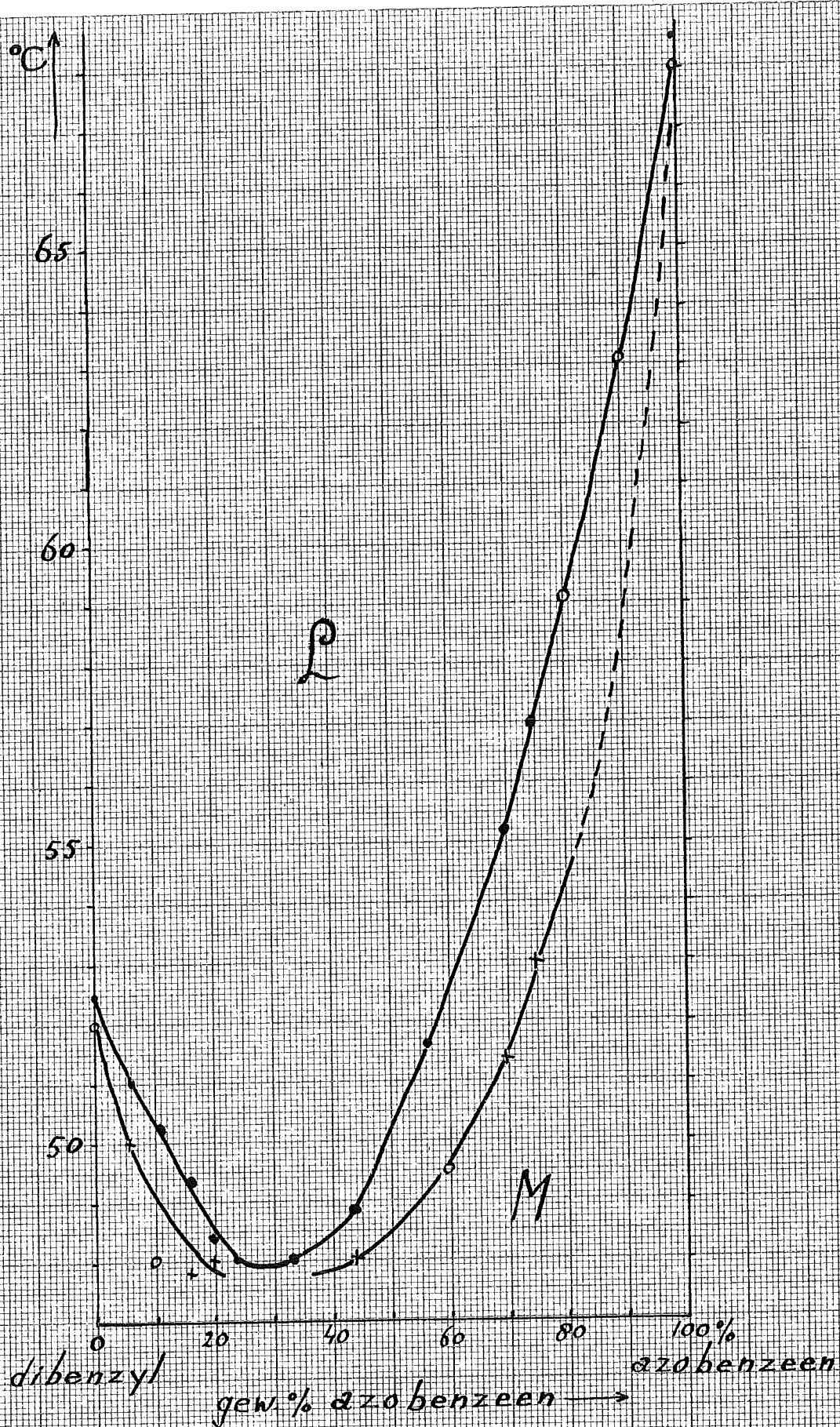


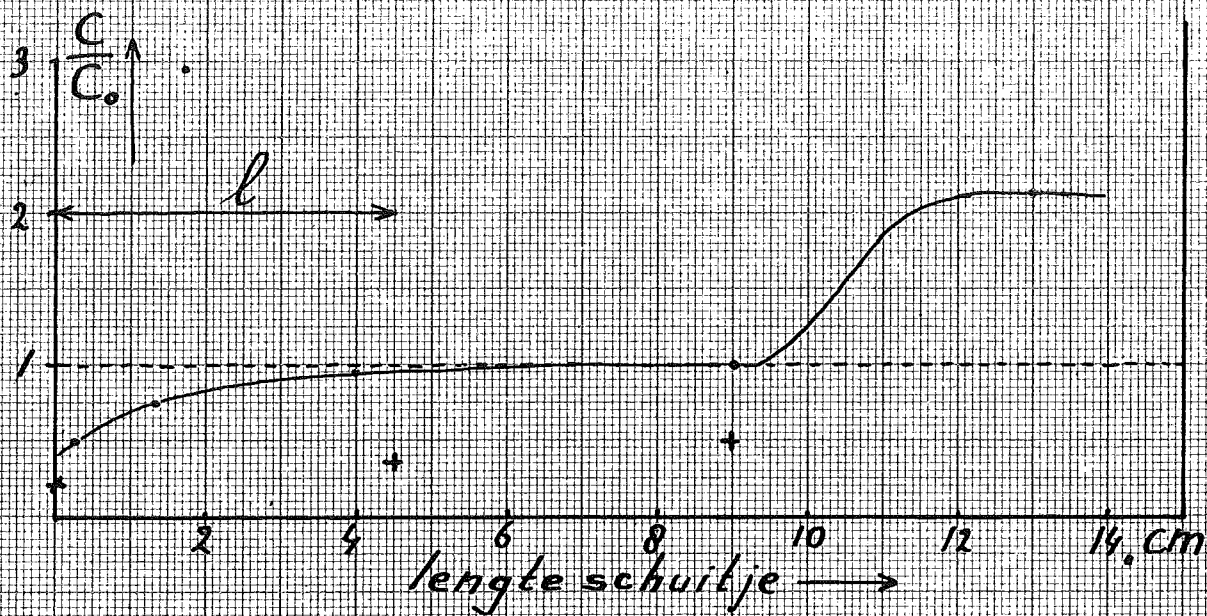
Fig. 25



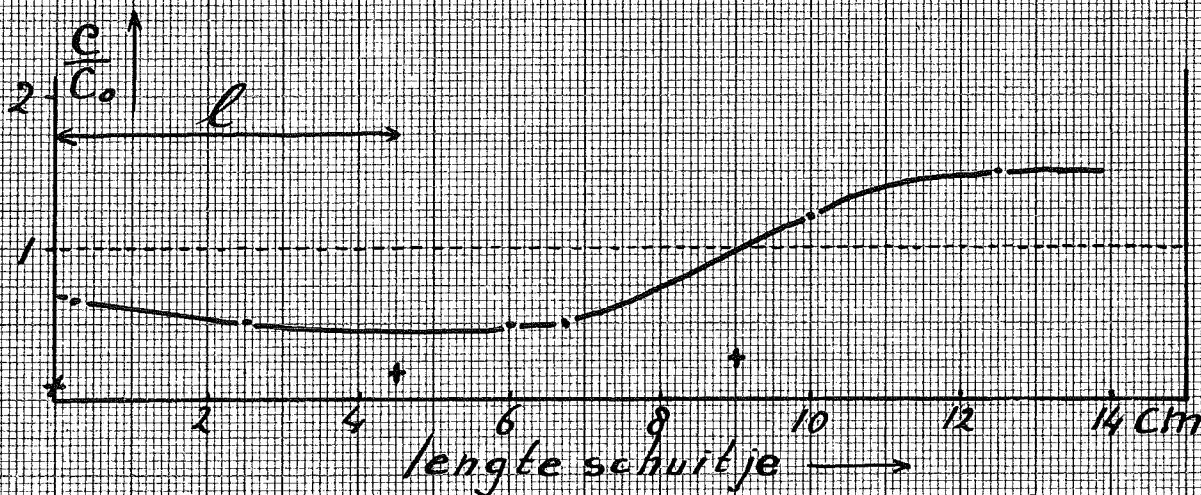


- waarnemingen van K. Beck voor bovenste smeltpunten (1904).
- + waarnemingen van Pascal en Normand voor bovenste resp. onderste smeltpunten (1913).

Fig. 26

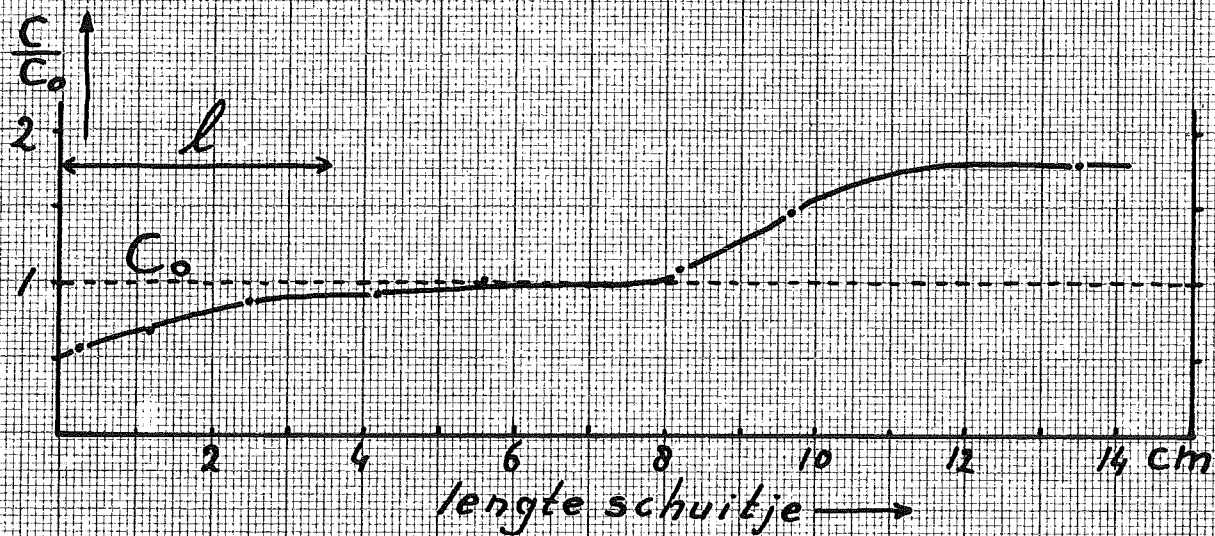


+ theoretische waarde uit grafiek I  
 $C_0 = 8,1$  gew.% dibenzyl  
 fig. 27



+ theoretische waarde uit grafiek I  
 $C_0 = 1,16$  gew.% azobenzeen  
 fig. 28





$C_0 = 0,98$  gew.% azobenzeen.

fig. 29

DE TOEPASSING VAN HET SEGREGATIEVERSCHIJNSEL

OP DE ZUIVERING VAN NIET-METALEN

Verslag van werkzaamheden in het laboratorium voor Physische Technologie te Delft, verricht door A.M. Alkemade en R.G. Schölvink, gedurende de periode van 15 Februari 1955 tot 1 Juli 1955 onder supervisie van:

Prof. dr J.H. de Boer, Prof. ir E.F. Boon en Prof. ir H. Kramers.

INHOUD

1. Inleiding
2. Bepalende grootheden
3. Proefnemingen
4. Vooruitzichten
5. Bijlagen
  - 5.1. Numerieke resultaten van de proefnemingen
  - 5.2. Literatuur-overzicht.

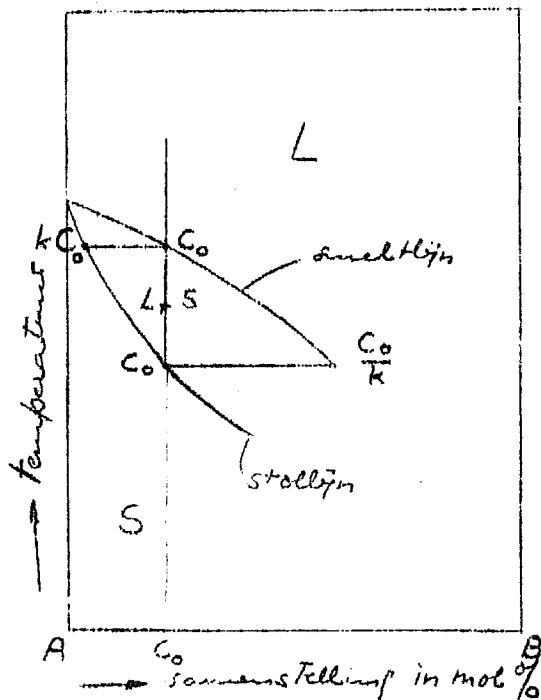


## 1. Inleiding

Wanneer men een tweecomponenten-systeem vanuit de vloeistof-fase laat uitkristalliseren ontstaat in de regel een verschil in samenstelling tussen de kristallen, die op een verschillend tijdstip zijn ontstaan. Vooral bij metalen is deze segregatie een bekend verschijnsel.

Het segregatieverschijnsel hangt samen met het verschil in oplosbaarheid in de vaste en vloeibare fase, dat bij een tweecomponenten-systeem tot uitdrukking komt in het temperatuur-samenstellingsdiagram. Zo treedt bij evenwicht in het stoltraject aan weerszijden van het grensvlak vloeistof-vaste stof een concentratieverschil op, dat in beginsel bruikbaar moet zijn om de twee componenten te scheiden. Dit concentratieverschil berust onder meer op een verschil in atoomgrootte van beide stoffen, dat bepaalt of een vreemd atoom makkelijk in het rooster wordt opgenomen of niet.

Definiëren we aan de hand van het temperatuur-samenstellingsdiagram allereerst enkele grootheden.



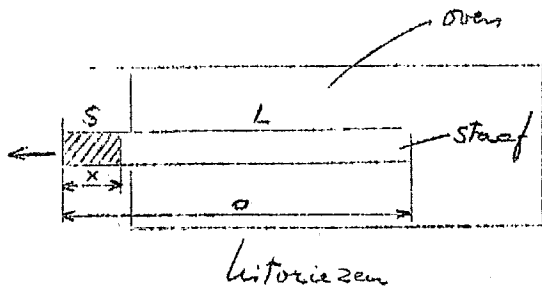
- A = de te reinigen stof
- B = de verontreiniging
- $C_0$  = de uitgangskoncentratie van B in A
- $C_x$  = de concentratie van B in A ter plaatse x
- K = de segregatieconstante =  $\frac{\text{concentratie van B in A aan vaste stofzijde}}{\text{concentratie van B in A aan vloeistofzijde}}$

Gaan we voorlopig uit van twee stoffen, die in staafvorm homogeen voorkomen; onderstellen we verder dat:

1. Diffusie in de vaste fase nul is;
2. Diffusie in de vloeistoffase volkomen is;
3.  $K$  constant is en kleiner dan 1. Dit komt overeen met een rechte smelt- en stollijn en een grotere oplosbaarheid van B in de vloeibare fase. Of anders gezegd is de smeltpuntsverlaging recht evenredig met de hoeveelheid verontreiniging in molen.

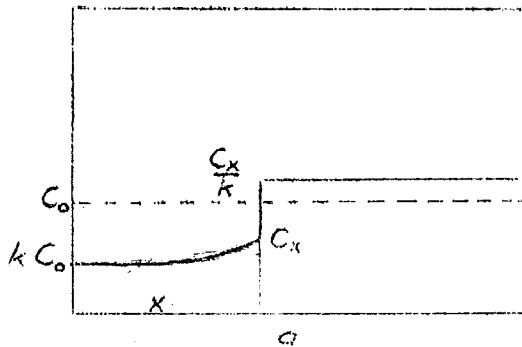
Wanneer we het segregatieverschijnsel willen gebruiken voor de zuivering van stoffen, zijn er in hoofdzaak twee methodes, die de aandacht trekken.

1.1. Uitvriezen.

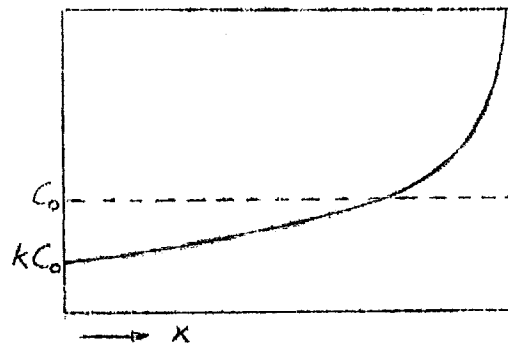


Gaan we uit van de vloeistoffase en laten we het systeem van links naar rechts uitvriezen, dan zal een samenstellingsvariatie van links naar rechts optreden:

$$\frac{C_x}{C_0} = k \cdot \left(1 - \frac{x}{a}\right)^{k-1}$$



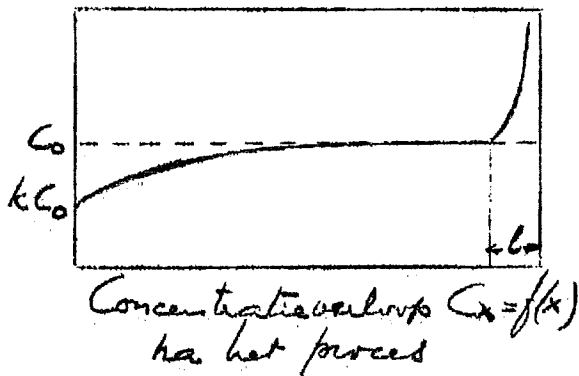
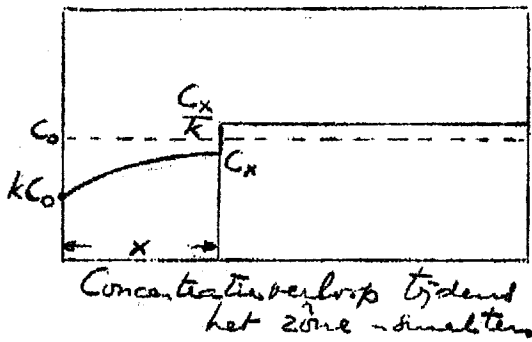
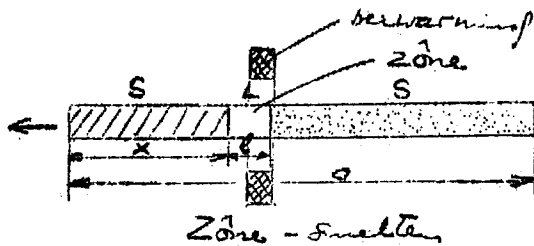
*Concentratieverloop tijdens het proces*



*Concentratieverloop  $C_x = f(x)$  na het uitvriezen*

Men kan wanneer een grotere zuiverheid gewenst wordt het rechter uiteinde van de staaf verwijderen en het proces herhalen.

1.2. Zône-smelten.



Bij dit proces wordt slechts een betrekkelijk smalle zône door de stof voortbewogen. Deze zône veegt als het ware de verontreiniging naar het rechter uiteinde.

Met de gemaakte onderstellingen wordt het concentratieverloop:

$$\frac{C_x}{C_0} = 1 - (1 - k)e^{-\frac{kx}{l}}$$

zij het dan met uitzondering van de laatste zône. Ook hier kan men gemakkelijk meerdere passages maken door enkele verwarmingselementen achter elkaar te plaatsen. In dit opzicht is zône-smelten

te verkiezen boven een herhaald uitvriezen. Echter is dit voordeel vanwege de hoge smelttemperatuur bij metalen meer in het oog springend dan bij andere stoffen.

N.B. De dichtheidsverandering bij faseovergang (dilatatie) is in de berekeningen verwaarloosd.

## 2. Bepalende grootheden

Het zal zonder meer duidelijk zijn, dat de beperking van deze beschouwing tot een tweecomponentensysteem geenszins noodzakelijk was. De segregatieconstante  $k$  werd tot nu toe kleiner dan 1 verondersteld. Voor het geval  $k > 1$  gelden de verdelingsformules bij het uitvriezen en het zône-smelten even zeer. De verontreinigingen worden in deze gevallen naar links gedreven. De concentratie, die daar wordt verkregen is ten hoogste  $k \cdot C_0$ . Wanneer  $k > 1$  zal men bij herhaalde zuivering dus minder snel tot een resultaat geraken dan wanneer  $k < 1$ . De veronderstelling dat  $k$  constant is, mag alleen als juist worden beschouwd bij zeer kleine hoeveelheden verontreiniging.  $k$  kan bij metalen gemakkelijk variëren van 0,001 tot 100.

De besproken zuiveringsmethodes zullen alleen effectief blijken wanneer  $k$  voldoende van 1 verschilt.

Bij de berekeningen werd verondersteld, dat de diffusiecoëfficiënt oneindig groot is.

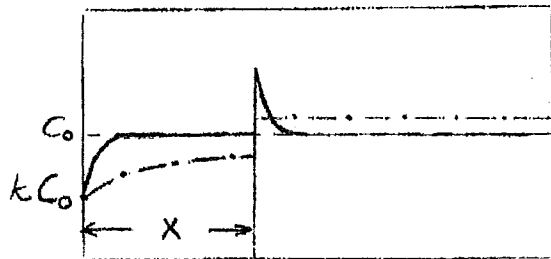
Voor het uitvoeren van beide processen is het noodzakelijk om een homogene samenstelling van de vloeistoffase te bereiken.

Wanneer de kristallisatiesnelheid de diffusiesnelheid zou overschrijden is nauwelijks een effect te verwachten.

Bij niet-metalen **komt** dit snel voor.

Bij metalen worden snelheden toegepast van 0,5 tot 5 mm per minuut. De diffusiecoëfficiënt is een functie van de absolute temperatuur en de molecuuldiameter  $D = f \left( T, \frac{1}{d} \right)$

De diffusiecoëfficiënt zou bij de onderzochte stoffen daarom best een factor tien kleiner kunnen zijn dan bij metalen. Immers de moleculen zijn groter en de temperatuur is veel lager.



Concentratie verloop bij  
 --- grote diffusiesnelheid  
 — kleine diffusiesnelheid  
 t.o.v. de kristallisatiesnelheid

Hierom gaan onze gedachten steeds meer uit naar een kunstmatige menging van de vloeistoffase, om de grenslaag met een hoge concentratie van de verontreiniging zoveel mogelijk te verwijderen. Tenslotte kan een chemische of fysische affiniteit tussen beide stoffen de scheiding bemoeilijken.

### 3. Proefnemingen

Als stof werd meestal stearinezuur gebruikt, verontreinigd met kleurstoffen als sudanrot, botergeel, azobenzeen en carotheen om analyse-moeilijkheden zoveel mogelijk te vermijden.

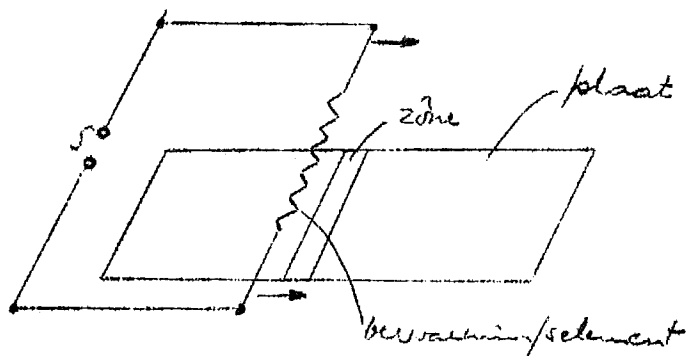
Uit microscopisch onderzoek bleek, dat adsorptie van de kleurstoffen aan de kristalgrenzen een belangrijk zo niet overheersend neveneffect is. Dit werd ook aangetoond door, na de zône-smelting, de fijn gepoederde stof met koude alcohol uit te wassen. Bijna alle kleurstof werd dan in de alcohol opgelost.

Voorts werd gewerkt met paraffine, naphthaline en kleurstoffen, alsook met mengsels van stearinezuur, palmitinezuur en paraffine

Tenslotte werd enkele malen een scheiding teweeg gebracht tussen ferri-chloride en chroom-chloride, beiden 6 aq.

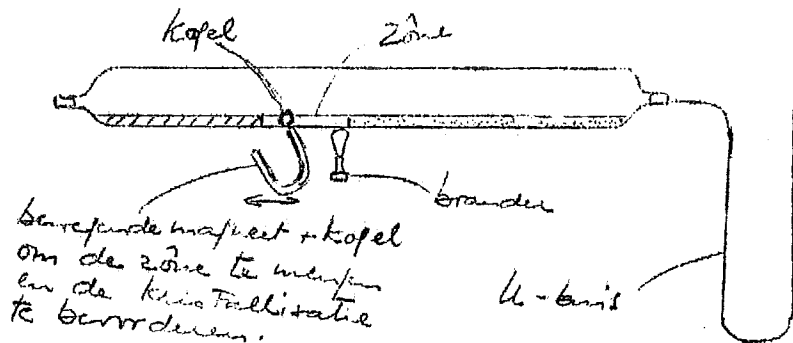
Bij de onderzoekingen werd gebruik gemaakt van een aantal verschillende methodes.

#### 3.1. Plaat.



Uitgaande van een verhitting door straling werd allereerst gewerkt met een aantal stoffen, die als een dunne laag op een plaat werden aangebracht. Het verhittings-element werd intermitterend boven de plaat verschoven met snelheden variërend van 1-5 mm/min.

### 3.2. Horizontale buis met menging.

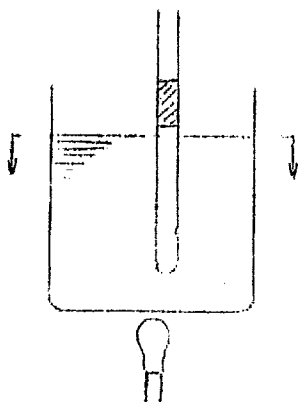


De zônes werden hier gesmolten met een vlam, terwijl de kristallisatie bevorderd werd door koeling met ijs en door roeren met een kogeltje, dat door een magneet werd voortbewogen. Gewerkt werd met het systeem  $\text{FeCl}_3$  6 aq. -  $\text{CrCl}_3$  6 aq. De kristallisatiesnelheid was 2 - 3 mm/min.

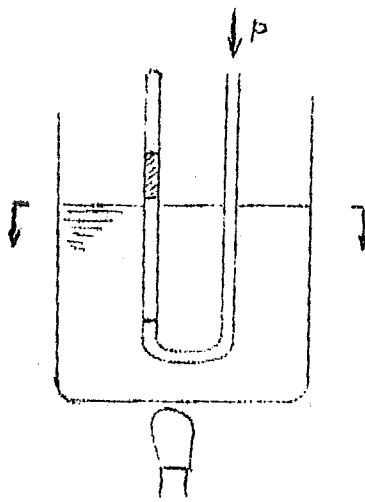
Na enkele passages werd een scheiding voor het oog zichtbaar, mede door vergelijking met een aantal buisjes waarin het systeem in bekende samenstellingen was uitgekristalliseerd.

Een chemische analyse heeft dit scheidingseffect bevestigd.

### 3.3.



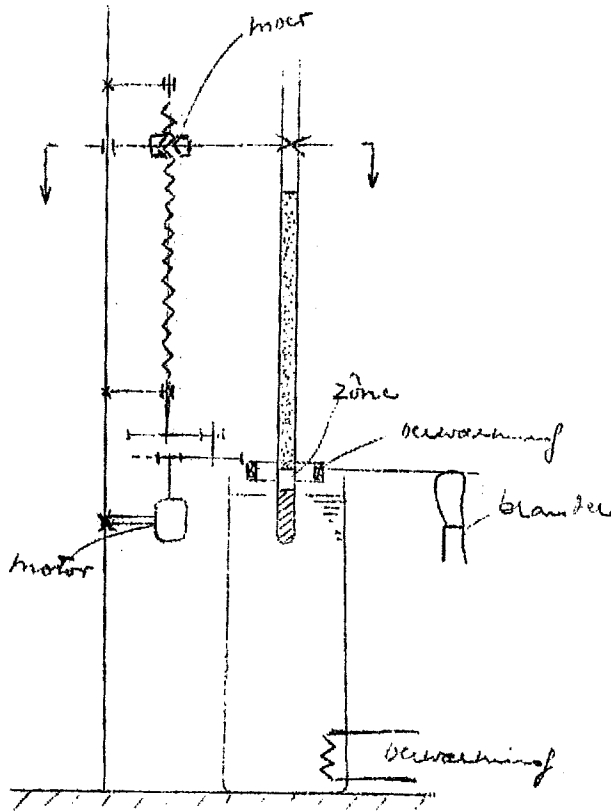
Een derde methode werd gevonden in het verdampen van water in een bekerglas, waarin een buisje met de te scheiden stoffen werd gehangen. Door krimpen ontstond echter een slecht contact juist bij het grensvlak vloeistof-vaste stof. In deze vorm bleek de proef dus niet te voldoen.



Een andere mogelijkheid, die nog niet werd beproefd, is een gesloten U-buis, die aan vloeistofzijde onder druk wordt gezet.

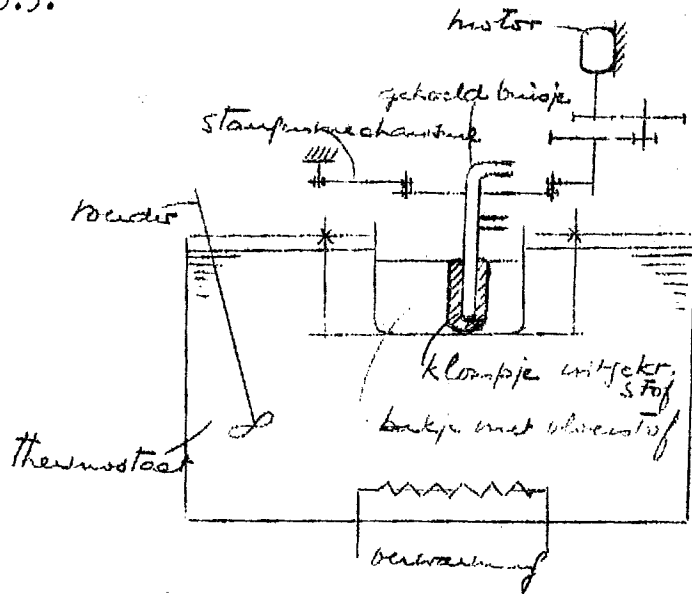
Op deze wijze lijkt een goed contact op het grensvlak vloeistof-vaste stof te verwezenlijken.

3.4.



Het zône-smeltproces werd voorts beproefd door een verticale buis met de te zuiveren stof met een snelheid van 1 mm/min door een verwarmde ring te voeren en af te koelen in een bak met water, waarvan de temperatuur kon worden geregeld. In het begin barstten vele buisjes door het reeds eerder genoemde dichtheidsverschil tussen vaste en vloeibare phase. Dit euvel werd verholpen door de verhouding  $\frac{\text{wanddikte}}{\text{diameter}}$  van de buis groter te nemen.

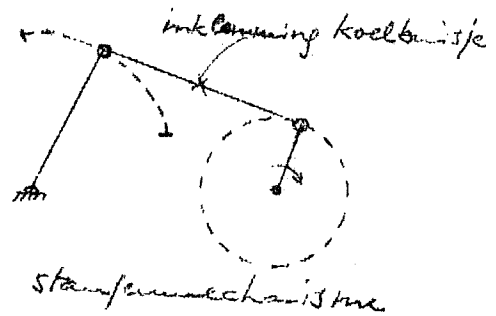
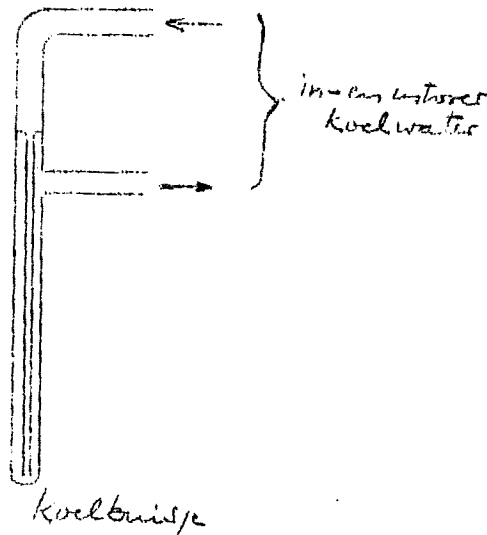
3.5.



Schemma van de opstelling

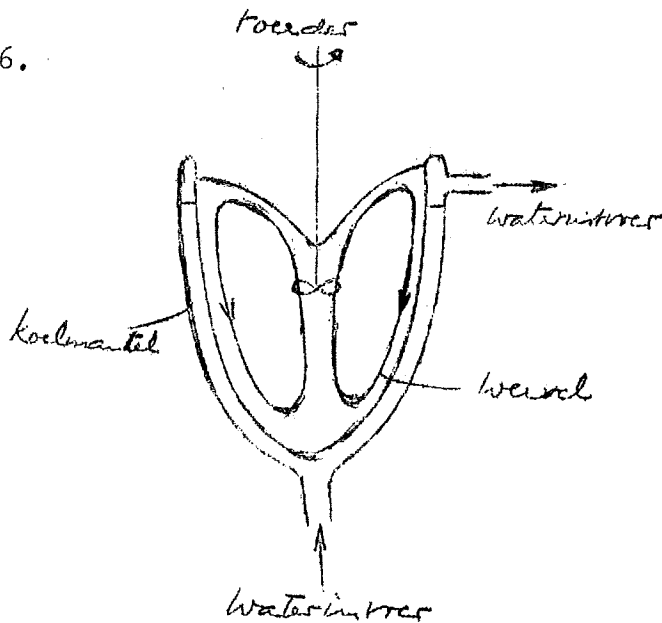
Om aan de gewenste menging in de vloeistoffase tege- moet te komen werd de te zuiveren stof langzaam uit- gekristalliseerd op een - inwendig met water - ge- koeld buisje, dat door een stangenmechanisme langzaam door de vloeistof werd be- wogen.

Het bakje met de te scheiden stoffen wordt via een ther- mostaat op een constante tem- peratuur gehouden, even boven het stoltraject. Dit geeft een zeer fraaie kristallisa- tie, die goed contrôleerbaar is.





3.6.



Overwogen wordt om een bakje te construeren, waarin door roeren verticale **wervels** zullen optreden, die een homogene vloeistofsamenstelling garanderen. Door dit bakje met een koelmantel te omgeven zal het mogelijk zijn een gecontrôleerde kristallisatie van buiten naar binnen te bewerkstelligen.

De analyse werd in de regel verricht door de bepaling van het bovenste smeltpunt in het smelttraject. Dit kon geschieden met een nauwkeurigheid van  $\pm 0,1$  °C.

Soms werd bij kleurstoffen getracht met het blote oog of met de microscoop een verschil in samenstelling te constateren.

Het stelsel  $\text{FeCl}_3$  6aq. -  $\text{CrCl}_3$  6 aq. werd chemisch geanalyseerd.

#### 4. Vooruitzichten

Van de tot nu toe uitgevoerde proefnemingen moet worden gezegd, dat slechts in een enkel geval enig effect kon worden aangetoond. Gebleken is, dat wanneer geen storende neveneffecten optreden, zoals de adsorptie waargenomen bij een aantal kleurstoffen, het toepassen van segregatieverschijnselen voor de zuivering van niet-metalen afhankelijk is van drie factoren:

1. De segregatieconstante  $k$  moet voldoende van 1 verschillen;
2. De vloeistoffase moet kunstmatig gemengd worden om aan het bezwaar van de zeer kleine eigen diffusiesnelheden bij de lage temperaturen tegemoet te komen;
3. De kristallisatie moet zeer nauwkeurig in de hand worden gehouden.

Voor het geval, dat onder deze condities een voldoening gevend effect kan worden aangetoond en de proefnemingen in een meer gevorderd stadium van ontwikkeling zouden geraken, hebben wij behalve aan een eventuele vergroting van de proefnemingen 3.4., 3.5. en 3.6. gedacht aan een verwezenlijking van de volgende principes.

1. Een lopende band;
2. Een draaiende tafel;
3. Een draaiende trommel;
4. Een draaiende ring.

Deze komen allen neer op het continu uitvriezen vanaf een bewegend gekoeld oppervlak, waarvan de stof in twee stadia wordt afgenomen; in het eerste geval het sterkst verontreinigde deel. De menging wordt teweeg gebracht door een stilstaande evenwijdige of concentrische plaat, die oneffenheden vertoont om een menging loodrecht op de kristallisatierichting te bevorderen.

Delft, 29 Juni 1955.

A. M. Alkemade

R. G. Schölvink.

*Alkemade heeft voor dit verslag  
gebruikt: 1000 g. 1000 g.  
de kristallisatie met  
2000 g. met 1000 g. met  
met 1000 g. met 1000 g.*