

Gemeinsames Praktikum der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen

Der Versuch gehört zum Praktikumsbereich: **Thermodynamik**

Kristallisation

Kristallisation von Dodecandisäure aus Ethanol-Lösung

Versuchsinhalt: SLE von Dodecandisäure (DDDA)/Ethanol

Allgemeine Hinweise:

- Während der Versuche müssen mindestens zwei Personen und ein Laborpersonal im Labor sein.
- Bitte auf Anweisungen des Laborpersonals achten!
- Es dürfen keine Lebensmittel mit in das Labor genommen werden.
- Schwangere Studentinnen dürfen an dem Versuch nicht teilnehmen.
- Bereits vor Beginn der Versuche ist das Sicherheitsdatenblatt von Dodecandisäure und Ethanol zu studieren.
- Schutzbrille benutzen!
- Es ist auf ausreichende Belüftung zu achten.
- Nach den Versuchen sind die Geräte, Werkzeuge und sonstige Hilfsmittel sorgfältig zu reinigen.

Ziele des Praktikums:

- Vertiefung der Vorlesungsinhalte
- Stoffdatenermittlung durch Experimente sowie aus der Literatur
- Umgang mit Chemikalien
- Darstellung und Auswertung von Versuchsergebnissen
- **Darstellung:** Alle Ergebnisse sind in Form von Tabellen und Diagrammen übersichtlich darzustellen.
- **Auswertung:** Die Ergebnisse sollen dann modelliert werden. Etwaige Abweichungen sind anhand einer Fehlerdiskussion zu erläutern.

Kristallisation von Dodecandisäure aus Ethanol-Lösung

1 Motivation

Die Kristallisation aus Lösungsmitteln ist ein weltweit gebräuchlicher Prozess für die Trennung und Reinigung von Stoffen. Der Anwendungsbereich erstreckt sich über nahezu jede industrielle Sparte, von Pharmazeutika über Farbstoffe, von Lebensmitteln bis hin zu Kunststoffen. Die Kristallisation erlaubt Stofftrennungen, die mit anderen Verfahren nur schwer realisierbar sind, wie z.B. die Trennung von Isomeren oder Azeotropen.

Ob und in welchem Ausmaß ein Stoff in einem Lösungsmittel gelöst werden kann, hängt von seiner Löslichkeit ab. Die Löslichkeit ist die maximale Stoffmenge, die sich bei einer bestimmten Temperatur in einer bestimmten Menge eines Lösungsmittels löst (Abbildung 1). In diesem Zustand wird die Lösung als gesättigt bezeichnet, sie befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht.

Wird die Sättigungskonzentration überschritten, z. B. durch Temperaturabsenkung oder Eindampfung, so bildet sich eine feste Phase aus, damit das thermodynamische Gleichgewicht wieder erreicht wird. Beim Aufkonzentrieren einer Lösung kommt es im Allgemeinen nicht direkt beim Erreichen der Sättigungskonzentration zur Kristallisation. Die Lösung befindet sich im metastabilen Bereich. Erst wenn die Grenze des metastabilen Bereichs (der Übersättigung) erreicht wird, kommt es zur Kristallisation. Für die Oberflächenbildung bei der Kristallisation muss Energie aufwendet werden. Erst bei einer bestimmten Übersättigung der Lösung ist die Triebkraft zur Kristallbildung groß genug, dass die vorhandenen Keime wachsen können und es zu einer spontanen Bildung von Kristallschauern kommt.

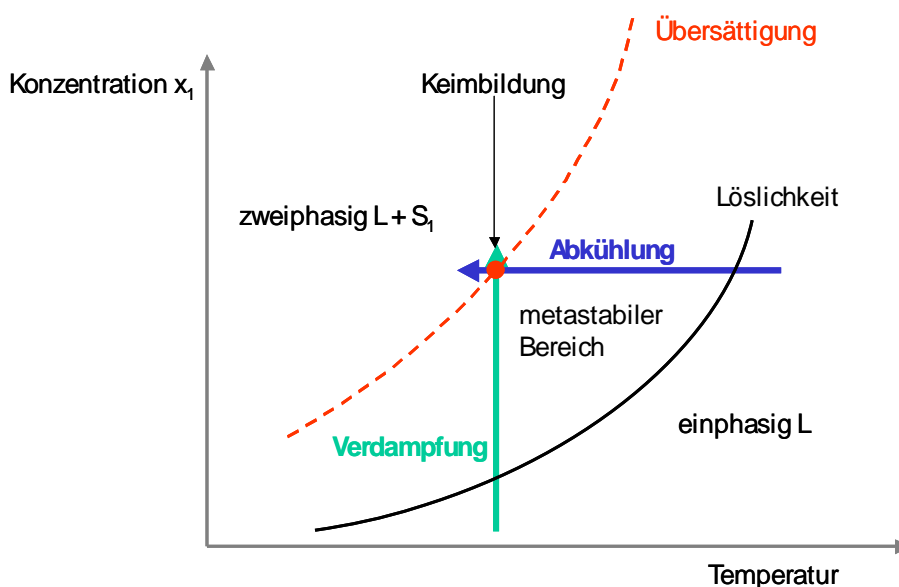


Abbildung 1: Löslichkeit und Übersättigung

Es gibt zahlreiche Parameter, die Einfluss auf die Breite des metastabilen Bereichs nehmen. Dazu zählen u. a. die Abkühl- bzw. Verdampfungsrate und die Rührerdrehzahl.

2 Ziel und Aufgabenstellung

Für die Auslegung von Kristallisationsprozessen sind die Kenntnisse der Löslichkeit und der Übersättigung wichtige Voraussetzungen.

Im Praktikum sollen in einer statischen Messzelle die Löslichkeit und die Grenze des metastabilen Bereichs (der Übersättigung) von Dodecandisäure (DDDA) in Ethanol bestimmt werden. Dabei soll der Einfluss der Abkühlrate und der Rührerdrehzahl vernachlässigt werden.

3 Versuchsbeschreibung

Der Versuch wird mit Hilfe einer statischen Apparatur (s. Abbildung 2) durchgeführt. Die Apparatur besteht aus einem doppelwandigen Glasreaktor. Der Doppelmantel dient zur Temperierung des Reaktors. Über Schläuche wird er an den Kälte-Thermostaten angeschlossen. Der Thermostat kann in einem Temperaturbereich von 10 bis 90°C betrieben werden.

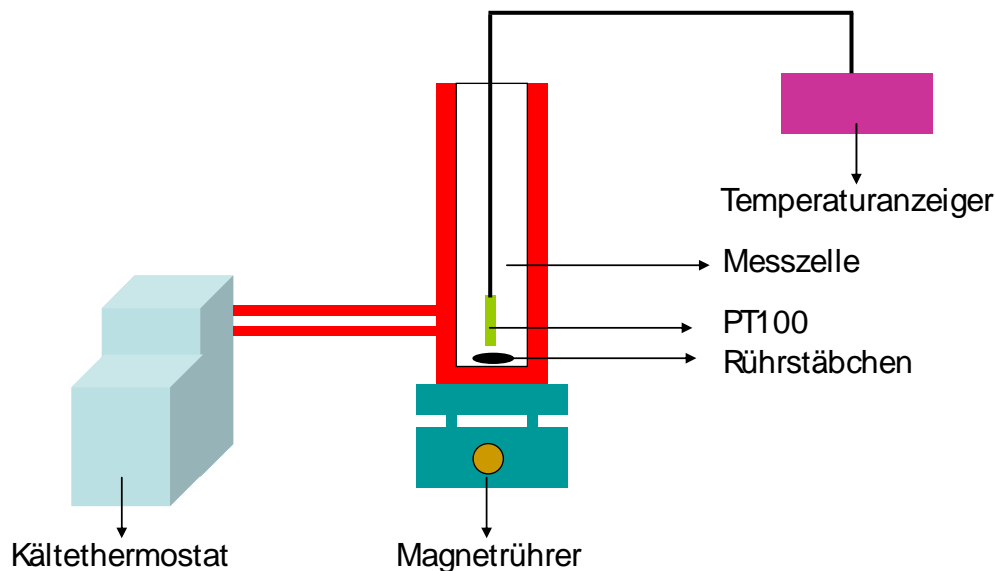


Abbildung 2: Versuchsanordnung

Die Breite des metastabilen Bereichs bzw. die Übersättigung, die für eine Kristallisation notwendig ist, wird bestimmt, indem eine homogene Lösung aus DDDA und Ethanol mit einer bestimmten Abkühlrate so lange abgekühlt wird, bis erste Kristalle in der Lösung zu sehen sind. Das Vorgehen wird in Abbildung 3 dargestellt.

Der Glasreaktor wird mit einer definierten Menge an Ethanol (30 g) gefüllt und danach wird DDDA bis zur gewünschten Konzentration hinzugefügt (Tabelle 1). Die Angabe der Konzentration erfolgt als Angabe des Massenanteils, also als g DDDA / g Lösung, wobei die Masse der Lösung gleich der Masse des Ethanols und der DDDA ist.

Die so erhaltene Suspension wird unter ständigem Rühren auf eine bestimmte Temperatur erwärmt bis alle Kristalle aufgelöst sind, d.h. bis eine homogene Lösung entsteht (Punkt a).

Die Rührerdrehzahl soll bei allen Abkühl- und Aufheiz-Versuchen etwa konstant gehalten werden! Die Rührerdrehzahl ist hierfür gemäß dem roten Punkt am Drehzahlregler einzustellen.

Ausgehend von dieser Temperatur wird die Lösung mit einer definierten Abkühlrate abgekühlt, indem man den Sollwert (s. Tabelle 1) am Thermostaten vorgibt. Durch Beobachten der Lösung während des Abkühlvorgangs wird die Temperatur ermittelt, ab der sich erste Kristalle bilden (Punkt b). Dieser Punkt liegt auf der Übersättigungskurve und gibt somit die notwendige Übersättigung zur Kristallisation bei gegebener Konzentration an.

Durch weitere Abkühlung wachsen die Kristalle (Punkt c). Wird die Suspension dann langsam wieder erwärmt, werden die entstandenen Kristalle erneut in Lösung gebracht. Punkt d entspricht dabei der Temperatur bei der die Lösung wieder homogen wird, er liegt auf der Löslichkeitskurve.

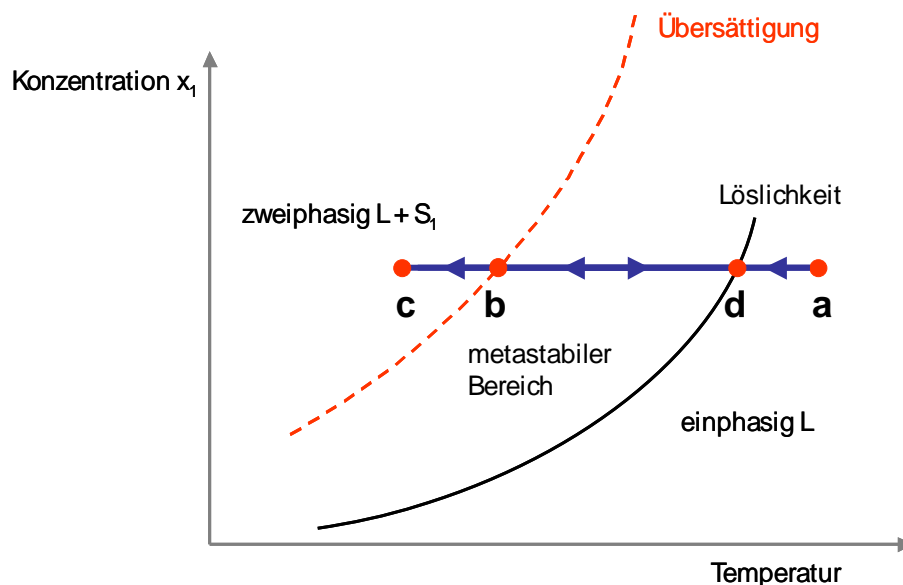


Abbildung 3: Messprinzip

Das Einsetzen der Kristallisation und das Auflösen der Kristalle werden durch visuelles Beobachten der Lösung während des Abkühl- und Aufheizvorgangs ermittelt. Dies kann zum Fehler führen, weshalb alle Versuche mindestens zweimal wiederholt werden sollten. Liegen die gemessenen Temperaturen dieser beiden Versuche sehr weit auseinander, ist noch ein dritter Durchgang durchzuführen. Als Ergebnis für die Löslichkeits- und Übersättigungstemperatur sind die entsprechenden Mittelwerte zu bilden.

Die Aufheiz- und Abkühlraten sind einmal für die erste Konzentration zu bestimmen.

Die Lage der Löslichkeits- und Übersättigungskurve wird durch Messungen bei verschiedenen DDDA Konzentrationen ermittelt (Tabelle 1).

Probe	Ethanol [g]	DDDA [g]	Sollwert beim Aufheizen	Sollwert beim Abkühlen
1	30	4	45°C	25°C
2	30	6	50°C	30°C
3	30	8	55°C	35°C
4	30	10	60°C	40°C

Tabelle 1: Zusammensetzung der Proben

Am Ende des Versuches sollten folgende Schritte zur Entsorgung und Reinigung beachtet werden:

Entsorgung:

- Die Temperatur des Kristallisationsgefäßes mit dem Thermostaten auf 15°C einstellen. Rührfisch entnehmen und diesen säubern (z. B. mit Aceton)
- Wenn die Lösung erkaltet ist, den Feststoff abfiltrieren und Lösemittel in Lösemittelabfall entsorgen
- Feststoff mit Filterpapier in normalen Müll entsorgen

Reinigung der Gefäße:

- Kristallreste lösen, Kristallisationsgefäß und Thermometer zuerst mit Ethanol, dann mit etwas Aceton reinigen und auswischen.
- Alle Glasgefäße mit heißem Wasser und Aceton reinigen, zum Trocknen aufhängen

4 Hinweise zur Theorie

Befinden sich diese Phasen im thermodynamischen Fest-Flüssig-Gleichgewicht, gilt die Isofugazitätsbedingung für jede Komponente i:

$$f_i^S = f_i^L \quad (1)$$

Werden zur Beschreibung der Fugazitäten die Aktivitätskoeffizienten verwendet, so ergibt sich:

$$x_i^S \cdot \gamma_i^S \cdot f_{0i}^S = x_i^L \cdot \gamma_i^L \cdot f_{0i}^L \quad (2)$$

und unter Vernachlässigung des Einflusses von Wärmekapazitäten:

$$\ln\left(\frac{x_i^L \cdot \gamma_i^L}{x_i^S \cdot \gamma_i^S}\right) = \ln\left(\frac{f_{0i}^S}{f_{0i}^L}\right) = -\frac{\Delta h_{0i}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{0i}^{SL}}\right) \quad (3)$$

Wenn der Feststoff rein auskristallisiert, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\ln(x_i^L \cdot \gamma_i^L) = -\frac{\Delta h_{0i}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{0i}^{SL}}\right) \quad (4)$$

5 Hinweise zur Auswertung

- Stellen sie die Aufheiz- und Abkühlkurve graphisch dar und geben Sie die jeweilige Rate an, mit der die Löslichkeits- bzw. Sättigungskurve überquert wurden.
- Stellen Sie die Messergebnisse z. B. in folgender Tabellenform dar:

Konzentration [g DDDA/g Lösung]	Kristallisations- temperatur [°C]	Sättigungs- temperatur [°C]	Breite des metastabilen Bereichs [°C]
------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	---

-
- Zeichnen Sie die Löslichkeit und die Übersättigung für das System System DDDA/Ethanol in ein Konzentrations-Temperatur-Diagramm ein (mit Symbolen darzustellen).
 - Vergleichen Sie die von Ihnen gemessene Löslichkeit mit einem auf der Basis von Gl. (4) berechneten Kurvenverlauf (als Linie darzustellen), unter der Annahme, dass sich das System ideal verhält.
Legen Sie für die Berechnungen Literaturwerte für die Schmelztemperatur T_{0i}^{SL} und molare Schmelzenthalpie Δh_{0i}^{SL} von Dodecandisäure zugrunde. Geben sie diese an.(Quelle z. B. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
 - Ist die Annahme, dass sich das System ideal verhält, gerechtfertigt? Begründen Sie Ihre Antwort!
 - Erläutern Sie, wie man die Nicht-Idealität des Systems berücksichtigen kann und wie die Berechnung der Löslichkeit in dem Fall erfolgen sollte.
 - Erläutern Sie, wie verlässlich Ihre Daten sind. Was sollte man verbessern?
 - Es darf ein Laptop mitgebracht werden, um die Auswertung während des Versuchs durchzuführen.

6 Protokoll

Das Protokoll sollte folgende Punkte beinhalten:

- Kurze Einleitung
- Versuchsdurchführung
- Auswertung mit einer Beispielrechnung
- Diskussion
- Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten

7 Literatur

- Gmehling / Kolbe:
Thermodynamik
VCH, Weinheim 1990
- Kühn/ Birret:
Merkblätter gefährlicher Arbeitsstoffe
Ecomed Verlag, Landsberg am Lech