

---

# **Toegepaste fasenleer**

## **Preparatieve scheidingsmethoden**

R. van der Laan

**vierde druk**

2009  
Syntax Media – Utrecht

---

©2009 Uitgeverij Syntax Media, Utrecht

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Voorzover het maken van kopieën uit deze uitgave is toegestaan op grond van artikel 16b Auteurswet 1912 j<sup>o</sup> het Besluit van 20 juni 1974, Stb. 351, zoals gewijzigd bij Besluit van 23 augustus 1985, Stb. 471 en artikel 17 Auteurswet 1912, dient men de daarvoor wettelijk verschuldigde vergoedingen te voldoen aan de Stichting Reprorecht (Postbus 882, 1180 AW Amstelveen). Voor het overnemen van (een) gedeelte(n) uit deze uitgave in bloemlezingen, readers en andere compilatiewerken (artikel 16 Auteurswet 1912) dient men zich tot de uitgever te wenden.

ISBN 978 90 77423 653

NUR-code 967

*www.syntaxmedia.nl*

Ontwerp omslag: Lapis Vivus grafisch ontwerp, Oosterbeek

Eerste druk 1990

Tweede druk 1995

Derde druk 2000

---

# Voorwoord

Dit boek beschrijft een gedeelte van de fasenleer als noodzakelijke kennis voor een medewerker in een chemisch laboratorium, alsmede enkele algemene chemische aspecten die er mee samenhangen. Het introduceert het vak Fasenleer voor de richtingen laboratoriumonderzoek en techniek van het Hoger Technisch en Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderwijs (HTNO).

Na vele reacties van diverse collega's is de inhoud vastgesteld. Men heeft geen voorkennis van de thermodynamica nodig om het boek te bestuderen.

Het boek is zo geschreven dat de student zich een groot deel van de tekst via zelfstudie kan eigen maken. De student kan ruimschoots zijn kennis toetsen met de vragen in de tekst en met de vragen aan het eind van ieder hoofdstuk. De uitwerkingen zijn niet in het boek opgenomen. Deze zijn bij de uitgever verkrijgbaar.

De behandeling van de inhoud van het boek vereist ongeveer twintig contacturen, ondersteund door vijf praktijklessen van elk vier uur. De totale studiebelasting van de leerstof in het boek is ongeveer 4 ECTS.

Het boek is geschreven voor de behandeling van de fasenleer in het HTNO. Voor de studenten HTO chemische technologie kunnen de hoofdstukken 5 en 6 worden behandeld als inleiding op de vaak onder het vak procestechniek behandelde onderwerpen destillatie en extractie.

Gezien het grote belang van de toegepaste fasenleer (zie de inleiding van hoofdstuk 1 en R.G. Laughlin, *J. Chem. Educ.*, 69, 26 (1992)) verdient dit vak zeker een plaats in de chemische afstudeerrichtingen van het hoger technisch en toegepast natuurwetenschappelijk onderwijs.

Na de inleiding in de fasenleer (hoofdstuk 1) worden in hoofdstuk 2 de unaire systemen behandeld (onder andere komen aan de orde sublimatie, metastabiele fasen en polymorfie).

In hoofdstuk 3 komen de binaire systemen aan bod. Er wordt iets dieper ingegaan op de vast-vloeistof evenwichten (vanwege het tegenwoordig belang van de vaste-stofchemie) en op de vloeistof-damp evenwichten (belangrijk voor destillatie).

Hoofdstuk 4 handelt over de ternaire systemen, waaronder de vast-vloeistof evenwichten (voornamelijk kristallisatie uit water), vloeistof-vloeistof evenwichten (belangrijk voor extractie) en vloeistof-damp evenwichten (belangrijk voor destillatie).

In hoofdstuk 5 worden de diverse destillaties behandeld en in hoofdstuk 6 de diverse extracties. Vooral in de laatste twee hoofdstukken is getracht de student kennis aan te reiken voor het goed kunnen uitvoe-

---

ren van deze technieken en een overzicht te geven van de preparatieve scheidingsmethoden.

De praktische handelingen kan men vinden in de praktijkboeken, bijvoorbeeld in L.M. Harwood, C.J. Moody en J.M. Percy, *Experimental Organic Chemistry*, tweede druk, Blackwell Scientific, Oxford, 1999.

In deze vierde druk is, behalve enige correcties, ook geprobeerd om de probleempunten in de tekst voor de studenten te verduidelijken. Verder zijn de literatuurreferenties bijgewerkt. Deze kunnen gebruikt worden voor enige achtergrondinformatie (voor de student en de docent) en als inspiratiebron voor enige praktijkprojecten.

Gaarne wil ik Robert Stolk hartelijk danken voor zijn waardevolle adviezen en zijn geboden hulp bij het doceren van dit vak. Mijn vrouw Hana wil ik bedanken voor het feit dat ik nog steeds zoveel vrije tijd mag besteden aan de chemie.

Ik hoop dat dit boek mag bijdragen aan het vergroten van de inzetbaarheid van de HTO-student(e) in de chemie en ik zie graag de reacties van de gebruikers tegemoet.

*Richard van der Laan*  
december 2008

---

# Inhoud

<b>Gebruikte afkortingen en eenheden</b>	<b>5</b>
<b>Voorwoord</b>	<b>7</b>
<b>1 Begrippen</b>	<b>13</b>
1-1 Inleiding	14
1-2 Begrippen	15
1-3 De fasenregel	17
1-4 Het hanteren van de fasenregel	18
1-5 Indeling van de fasenevenwichten	20
1-6 Opgaven	20
1-7 Literatuur	21
<b>2 Unaire systemen</b>	<b>23</b>
2-1 Inleiding	24
2-2 Het $p, T$ -diagram	24
2-3 Omzettingen bij constante druk (isobare omzettingen)	25
2-4 Omzettingen bij constante temperatuur (isotherme omzettingen)	29
2-5 De helling van de tweefaselijnen	29
2-5-1 Berekening van de smeltlijn	30
2-5-2 Berekening van de damplijn	32
2-5-3 Berekening van de sublimatielijn	35
2-6 Metastabiele fasen	36
2-7 Polymorfie	38
2-7-1 Enantiotropie	40
2-7-2 Monotropie	41
2-8 Enige voorbeelden van unaire systemen	42
2-9 Polymeren	45
2-10 Opgaven	46
2-11 Literatuur	49
<b>3 Binaire systemen</b>	<b>51</b>
3-1 Inleiding	52
3-2 Vloeistof-vloeistof (L-L) evenwichten	53
3-3 De hefboomregel	55
3-4 Vast-vloeistof (S-L) evenwichten	57
3-4-1 Volledige mengbaarheid in vaste fase en vloeistoffase	58
3-4-2 Volledige mengbaarheid in de vloeistoffase en beperkte mengbaarheid in de vaste fase	61

---

3-4-3	Volledige mengbaarheid in de vloeistoffase en volledige niet-mengbaarheid in de vaste fase; vaste-fasenovergangen	65
3-4-4	Beperkte mengbaarheid in de vloeistoffase en volledige niet-mengbaarheid in de vaste fase	68
3-4-5	Congruentie en incongruentie	69
3-4-6	Enkele belangrijke S-L systemen	74
3-4-7	Hydraten	80
3-4-8	Het kristallisatie- en smeltgedrag van vaste stof- en vloeistofsystemen	81
3-4-9	Scheiding van stoffen door kristallisatie; zonesmelten	84
3-5	Vloeistof-damp (L-G) evenwichten	87
3-5-1	Inleiding	87
3-5-2	Het ideale $p,x$ -diagram bij constante temperatuur	88
3-5-3	Niet-ideale $p,x$ -diagrammen; azeotropie	90
3-5-4	Het ideale $T,x$ -diagram bij constante druk	94
3-5-5	Niet-ideale $T,x$ -diagrammen; azeotropie	97
3-5-6	$p,x$ -diagrammen met ontmenging in de vloeistof-fase	99
3-5-7	$T,x$ -diagrammen met ontmenging in de vloeistof-fase	101
3-6	Vast-damp (S-G) evenwichten	104
3-7	De $p,T,x$ -afbeelding	105
3-8	Opgaven	107
3-9	Literatuur	111

#### **4 Ternaire systemen 113**

4-1	Inleiding	114
4-2	Vloeistofevenwichten	117
4-3	Vast-vloeistof evenwichten	121
4-4	Vloeistof-damp evenwichten	130
4-5	Opgaven	133
4-6	Literatuur	136

#### **5 Destillatie en rectificatie 137**

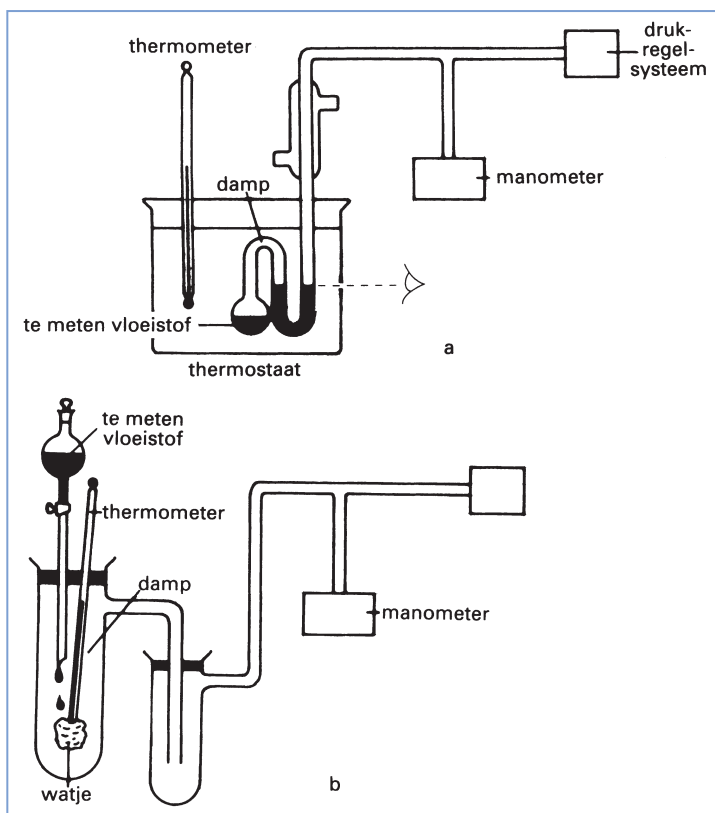
5-1	Inleiding	138
5-2	Binaire vloeistof-damp evenwichten	142
5-3	Ternaire vloeistof-damp evenwichten	147
5-3-1	Zeotropische systemen	147
5-3-2	Azeotropische systemen	148
5-4	Relatieve vluchtigheid	149
5-5	De vergelijking van Rayleigh	153
5-6	Destillatie van verdunde oplossingen	155
5-7	Stoomdestillatie	157
5-8	Destillatie met een inert gas	159

5-9	Rectificatie	159
5-9-1	Berekening bij totale reflux	161
5-9-2	Berekening bij gedeeltelijke reflux	165
5-9-3	Berekening in de laboratoriumpraktijk	169
5-10	Opgaven	173
5-11	Literatuur	177

<b>6</b>	<b>Extractie</b>	<b>179</b>
6-1	Enkelvoudige extractie	180
6-1-1	Inleiding	180
6-1-2	Toepassing	183
6-1-3	Invloed van de temperatuur	184
6-2	Dwarsstroomextractie	185
6-2-1	Inleiding	185
6-2-2	Toepassing	186
6-2-3	Uitvoering	187
6-2-4	Berekening van de dwarsstroomextractie	190
6-3	Tegenstroomextractie	193
6-3-1	Tegenstroomextractie als technische zuiveringsmethode	193
6-3-2	Vergelijking van tegenstroom- met dwarsstroomextractie	194
6-3-3	De tegenstroomextractie als scheidingsmethode en de vergelijking van tegenstroomverdeling met andere preparatieve technieken	195
6-4	Opgaven	199
6-5	Literatuur	200

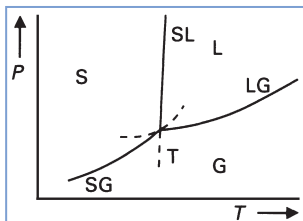
**bepaling  
verzadigingsdruk**

regelsysteem en kan daar afgelezen worden. Bij de ingestelde temperatuur ( $T$ ) vindt men zo de bijbehorende drukwaarde ( $p$ ). Bij de *Ramsay-Young-opstelling* (afb. 2-8b) wordt met een vacuumpomp de opstelling geëvacueerd. Daarna laat men de te meten vloeistof verdampen en in het meetsysteem stelt zich dan de verzadigingsdruk van de vloeistof in. Als er evenwicht is bereikt, levert de manometer de  $p$ -waarde en de thermometer levert de bijbehorende  $T$ -waarde. Het is ook mogelijk om met UV/VIS-spectrometrie de verdampingswarmte te bepalen (S. Dai<sup>9j</sup>).



Afbeelding 2-8

Twee methoden om de dampspanning te bepalen: *a* de isothermiscoop van Smith en Menzies; *b* een Ramsay-Young-opstelling



Afbeelding 2-9

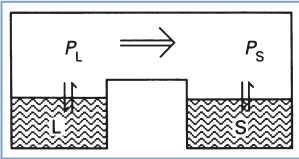
In een tripelpunt ligt het verlengde van een overgangslijn tussen de twee andere lijnen in

## 2-6 Metastabele fasen

Wanneer we een unair stelsel hebben met slechts één vaste en één vloeibare fase dan zijn er in totaal drie fasen S, L en G mogelijk met ook drie tweefaselijnen SL, LG en SG, die elkaar snijden in het tripelpunt SLG (want SLLGSG  $\equiv$  SLG). Het is echter mogelijk de lijn LG aan de andere zijde van het tripelpunt door te trekken.

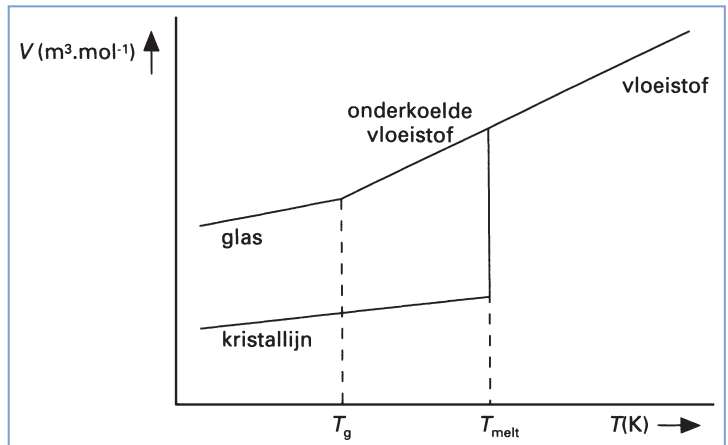


## metastabiele evenwichten

stabiële fase laagste  
dampspanning

De betekenis van deze punten op de stippellijn (LG) is dat zij *metastabiele* vloeistof-damp evenwichten voorstellen in een gebied waar alleen de vaste stof stabiel is. Een metastabiele toestand is bestaanbaar, maar kan ook door een kleine verandering overgaan in een stabiele toestand. De metastabiele vloeistof wordt een *onderkoelde vloeistof* genoemd. De vaste stof is daar stabiel, omdat deze een lagere dampspanning heeft dan de vloeistof.

Immers brengt men in een overigens geëvacueerde ruimte onderkoelde vloeistof L en vaste stof S van dezelfde temperatuur (beide met daarboven verzadigde damp), dan zal, daar  $P_L > P_S$ , damp van links naar rechts stromen. De damp links wordt dan onverzadigd en de vloeistof verdampt, de damp rechts wordt dan oververzadigd en condenseert. Zo gaat de vloeistof via de damp over in de vaste fase. Rechts van het tripelpunt heeft de vloeistof de laagste dampspanning en is dus stabiel dan de vaste stof. Rondgaand om het tripelpunt in een willekeurige richting vindt men beurtelings steeds een stabiel en een metastabiel gedeelte van een tweefaselijijn.



Afbeelding 2-10

De verandering van het molaire volume ten opzichte van de temperatuur

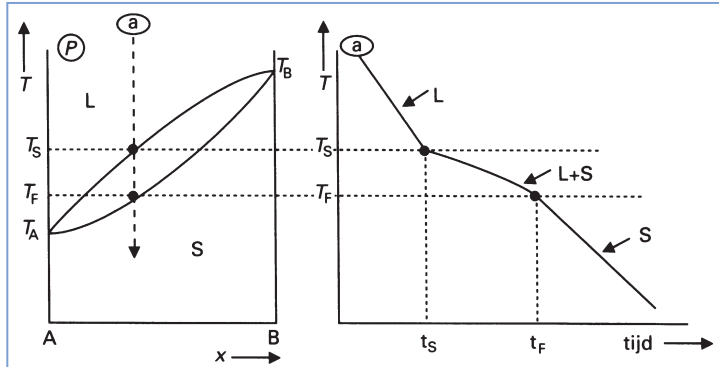
## Opgave 11

- Waarom ligt de sublimatielijijn altijd bij lagere drukken dan het metastabiele verlengde van de kooklijijn?
- Beredeneer dat in plaats van opgave *a* ook gevraagd kan worden: Ga na dat de hellingshoek van de sublimatielijijn bij het tripelpunt altijd groter is dan de hellingshoek van de kooklijijn bij het tripelpunt.

De metastabiele LG-lijijn geeft dus de punten weer waar onderkoelde vloeistof in evenwicht is met gas. Een onderkoelde vloeistof (zie afb. 2-10) streeft uiteraard in eerste instantie naar een stabiele toestand (hier dus vast, zie hiervoor). Bij snel afkoelen echter, of bij afkoelen zonder kristallisatiekernen, kan de *glastoestand* gegenereerd worden (bepaalde stoffen vormen gemakkelijk een glas, bijvoorbeeld vensterglas). Een *glas* is dus een amorfe vaste toestand met slechts een zeer geringe ordening. Aan glastoestanden worden vele fysisch-chemische

## glastoestand

Voorbeeld 1



Afbeelding 3-38

Een smeltlus van het systeem A-B met een afkoeldiagram

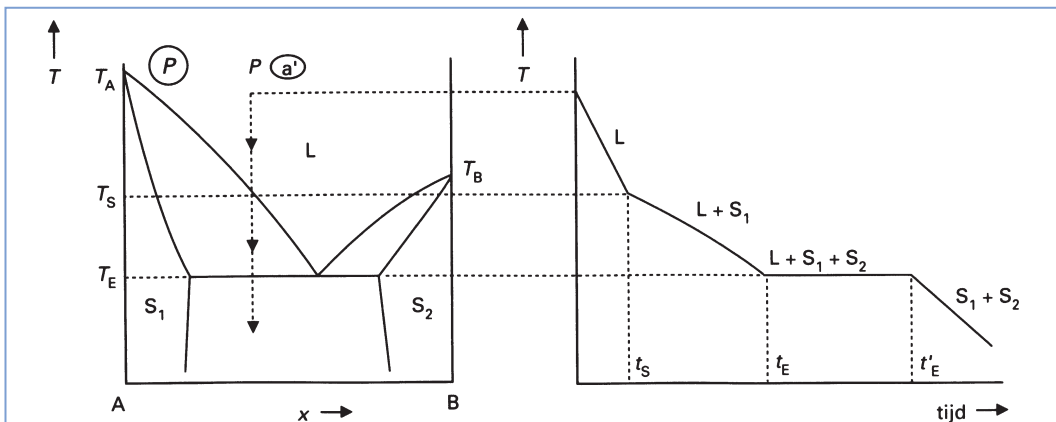
Afbeelding 3-38 geeft het  $T,x$ -diagram voor het geval er onbeperkte mengbaarheid is, zowel in de vloeistoffase als in de vaste fase.

Gaan we uit van het vloeistofmengsel  $a$ , dan zal de temperatuur bij constante warmteafvoer eerst lineair dalen (althans wanneer de soortelijke warmte van het mengsel in dit temperatuurtraject als constant kan worden beschouwd). Bij de temperatuur  $T_S$  begint vaste stof uit te kristalliseren. Door de hierbij vrijkomende stolwarmte zal, bij constante warmteonttrekking, de temperatuur veel langzamer dalen. Bij de temperatuur  $T_F$  is alles vast geworden, waarna de temperatuur weer vrijwel lineair zal dalen, met een helling die afhankelijk is van de soortelijke warmte van de mengkristallen.

Voorbeeld 2

Als tweede voorbeeld kiezen we een eutectisch systeem, met onbeperkte mengbaarheid in de vloeistoffase en beperkte mengbaarheid in de vaste fase (afb. 3-39).

Uitgaande van vloeistof  $a'$  krijgen we een lineaire daling van de temperatuur, tot op het tijdstip  $t_s$  de temperatuur  $T_S$  bereikt is. Vanaf dat moment kristalliseert een vaste fase  $S_1$  uit, bestaande uit een homogeen mengsel van de beide componenten. De temperatuur daalt langzamer tot aan de eutectische tempe-



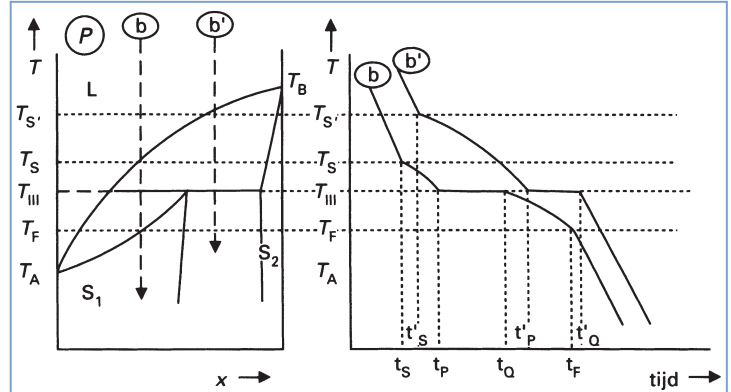
Afbeelding 3-39

Een  $T,x$ -diagram en het bijbehorende afkoeldiagram van een eutectisch systeem

raat  $T_E$ . Nu begint naast de vaste fase  $S_1$  ook de vaste fase  $S_2$  uit te kristalliseren. Er is een driefasenevenwicht ontstaan, dat bij de gegeven druk slechts bij één temperatuur kan bestaan. De warmteonttrekking doet steeds meer vloeistof vast worden, zonder dat de temperatuur daalt. Pas als alle vloeistof vast is geworden, zal de temperatuur weer lineair gaan dalen.

**Opgave 25**

Ga na wat er gebeurt bij afkoelen van de vloeistofmengsels b en b' in afbeelding 3-40.



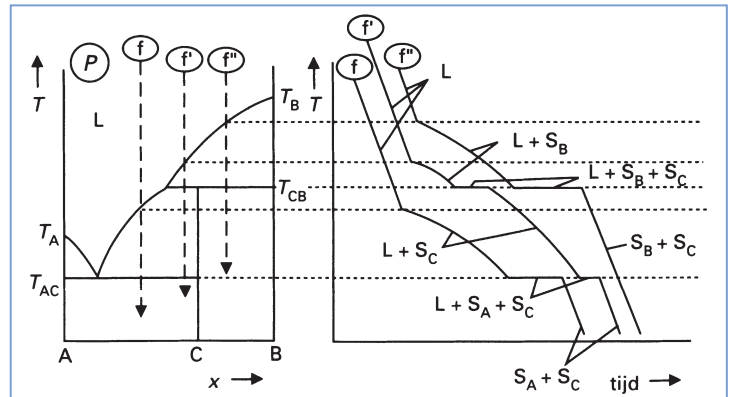
Afbeelding 3-40

Een peritectisch systeem en de bijbehorende afkoeldiagrammen

**Voorbeeld 3**

Als laatste voorbeeld kiezen we een incongruent-smeltende verbinding (afb. 3-41).

Getekend is het  $T$ - $t$ -diagram voor de vloeistoffen  $f$ ,  $f'$  en  $f''$ . Er zijn twee plateaus, één bij  $T_{CB}$  en één bij  $T_{AC}$ . Er kan ook één plateau zijn, afhankelijk van de samenstelling van de uitgangsvloeistof (ga de afbeelding na!).



Afbeelding 3-41

Een  $T$ - $x$ -diagram en de bijbehorende afkoeldiagrammen van een incongruent-smeltend systeem

**opwarmdiagram**

Daar we in bovenstaande gevallen reversibele afkoelingen hebben verondersteld, zullen de theoretische *opwarmdiagrammen* precies het omgekeerde verloop geven.

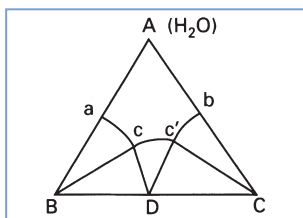
**Opgave 10**

Van het systeem natriumsulfaat, magnesiumsulfaat en water zijn bij 1 atm en 291 K de volgende evenwichtssamenstellingen van de vaste en vloeibare fase gegeven:

Samenstelling oplossing		
% (m/m)	% (m/m)	samenstelling vaste stof
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4$	
15,0	0,0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
13,5	5,0	idem
11,5	15,0	idem
11,2	20,6	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
8,5	21,5	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
5,0	23,0	idem
0,0	26,0	idem

- a Teken het fasendiagram.  
 b In hoeveel gram water lost 15 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  juist op?  
 c Hoeveel gram water is er minimaal nodig om 15 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  op te lossen?  
 d Een verdunde oplossing bevat 5% (m/m)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en 5% (m/m)  $\text{MgSO}_4$ . Bij 291 K wordt het water verwijderd.  
 Geef de samenstelling van het systeem, waarbij een maximale hoeveelheid  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  als vaste stof aanwezig is, zonder dat een andere stof is uitgekristalliseerd.

**dubbelzoutvorming**



Afbeelding 4-14

Dubbelzoutvorming

Vormen de zouten B en C een dubbelzout D, dan nemen de isothermen de gedaante aan van afbeelding 4-14.

- A a c' b = onverzadigde oplossing;  
 B a c = oplossing in evenwicht met vast B;  
 C b c' = oplossing in evenwicht met vast C;  
 D c c' = oplossing in evenwicht met vast D;  
 B D c = oplossing c in evenwicht met vast B en D;  
 D C c' = oplossing c' in evenwicht met vast D en C.

Het gedrag van al deze systemen, bijvoorbeeld bij isotherme verdamping of bij toevoegen van een component, kan weer via dergelijke diagrammen nagegaan worden.

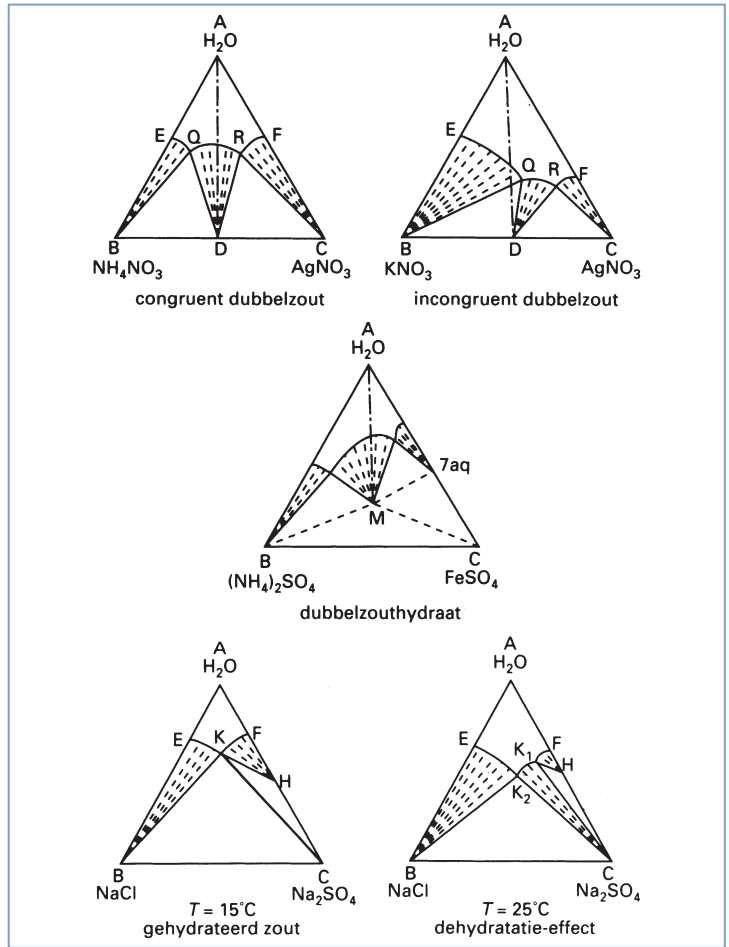
**uitzouten**

We hebben hiervoor gezien dat een zout de oplosbaarheid van een ander zout kan verhogen of verlagen. Bij waterige oplossingen van organische stoffen kan toevoegen van een zout de oplosbaarheid van een organische stof (bijvoorbeeld een oppervlakte-actieve stof<sup>5</sup>) sterk verlagen, zodat er twee fasen ontstaan (*uitzouten*).

**extractieve kristallisatie**

Een andere toepassing is het toevoegen van een organisch oplosmiddel aan een verzadigde zoutoplossing. Hierdoor gaat er wat water naar de organische fase en begint de dan ontstane *oververzadigde* oplossing te kristalliseren (*extractieve kristallisatie*).

Hierna volgen enige voorbeelden van oplosbaarheidsdiagrammen (afb. 4-15).



Afbeelding 4-15

Enige oplosbaarheidsdiagrammen

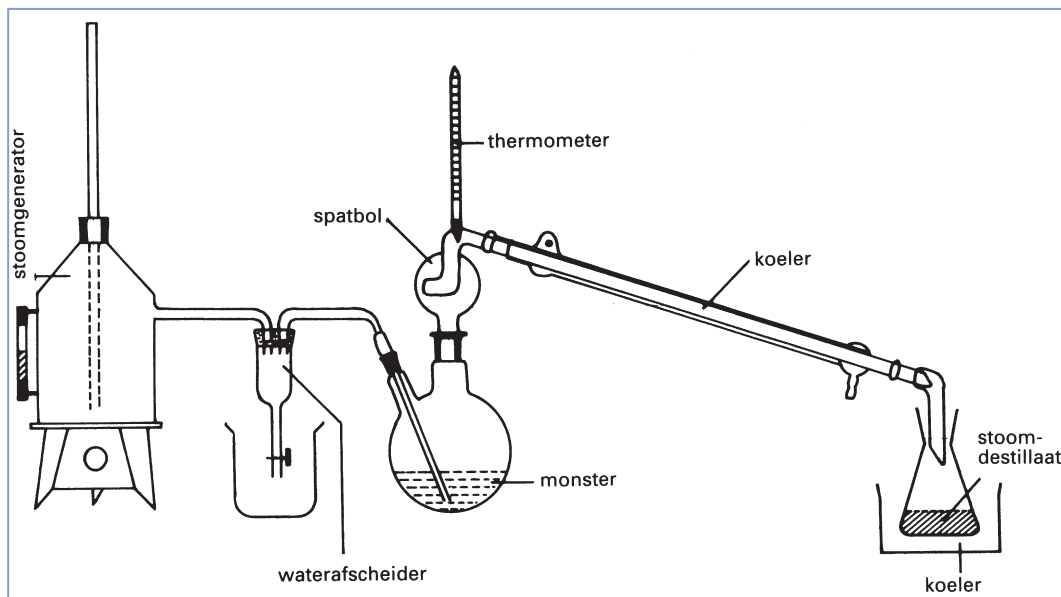
### incongruent dubbelzout

Een bijzonder gedrag vertonen sommige stelsels, waarbij een dubbelzout wordt gevormd, dat door toevoegen van water ontleedt in één van de enkelvoudige zouten. We noemen zo'n dubbelzout een *incongruent* dubbelzout. Ga zelf de betekenis na van de gegeven figuren. Zie voor een voorbeeld uit de polymerchemie: *Natuur en Techniek*, 61e jaargang, 708 (1993).

### Opgave 11

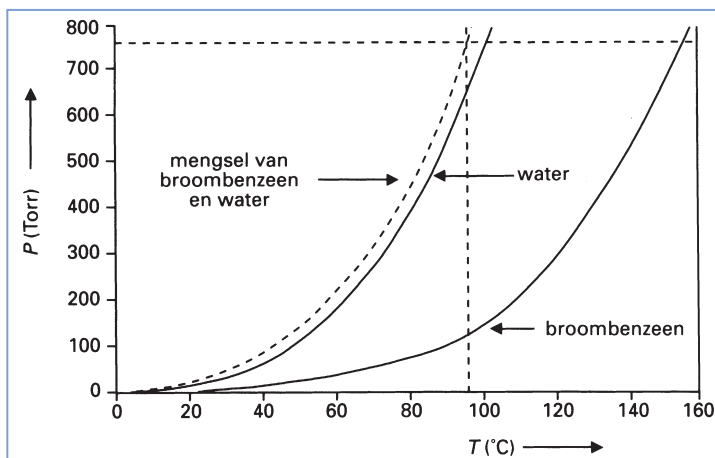
Gegeven het stelsel H<sub>2</sub>O-CrO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O bij 30°C en 1 atm (afb. 4-16).

- Welke dubbelzouten zijn congruent en welke incongruent?
- Zijn de waarden in het diagram uitgedrukt in % (m/m) of in % (n/n)?
- Kan men K<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub> zuiveren door omkristallisatie uit water?



Afbeelding 5-20

Een stoomdestillatieopstelling



Afbeelding 5-21

De dampdrukbijdragen bij een stoomdestillatie

#### berekening stoomdestillatie

Wordt nitrobenzeen met stoom gedestilleerd, dan blijkt het mengsel van water en nitrobenzeen bij  $99^{\circ}\text{C}$  te koken. Aangezien de druk van de waterdamp bij deze temperatuur 733 Torr bedraagt, moet dus de partiële druk van nitrobenzeen in het dampmengsel  $760 - 733 = 27$  Torr bedragen. De molverhouding nitrobenzeen/water in de damp (en dus ook in het destillaat) moet dan  $27/733$  bedragen. De massaverhouding is daarom  $27 \cdot 123/733 \cdot 18 \approx 0,25$ ; dit is ongeveer 20% (mlm) nitrobenzeen.

#### voorwaarden stoomdestillatie

Men past stoomdestillatie toe bij stoffen die bij de kooktemperatuur van water reeds een redelijke dampdruk bezitten (echter bij de temperatuur van hun kookpunt bij 760 Torr beginnen te ontleden) en niet

met water reageren. Verder is de stoomdestillatie vooral voordelig bij stoffen met een hoge molaire massa (waarom?). Men kan bij een stoomdestillatie de opgevangen waterfase eventueel extraheren met een geschikt oplosmiddel.<sup>5</sup>

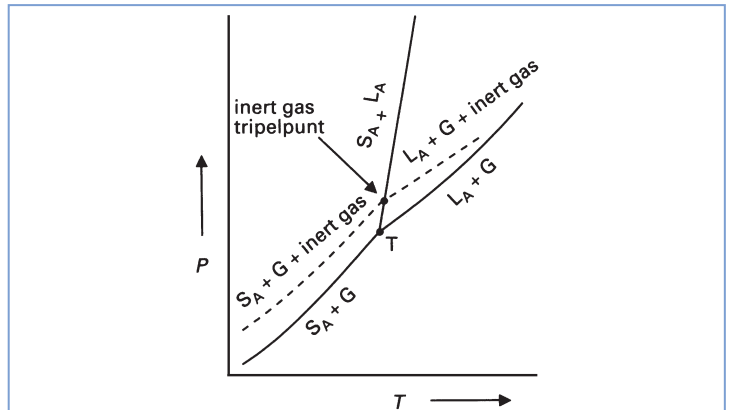
## 5-8 Destillatie met een inert gas

In plaats van water kan men ook een inert gas nemen om een deel van de dampdruk voor zijn rekening te nemen (afb. 5-22).

Er geldt dan  $P_t = p_A + p_I$ , waarin  $p_A$  de dampdruk van component A en  $p_I$  de druk van het inerte gas is.

Het verloop van de destillatie is hetzelfde als dat van een destillatie onder verminderde druk. Het wordt gebruikt als slechts een geringe daling van het kookpunt gewenst is, zodat de verbinding nog goed te condenseren is (een geringe drukverlaging is met een vacuümpomp moeilijk realiseerbaar<sup>6</sup>). Ook dient men op dit verschijnsel te letten als men een reactie met een vluchtig oplosmiddel onder een gasstroom uitvoert.

geringe kookpuntsdaling



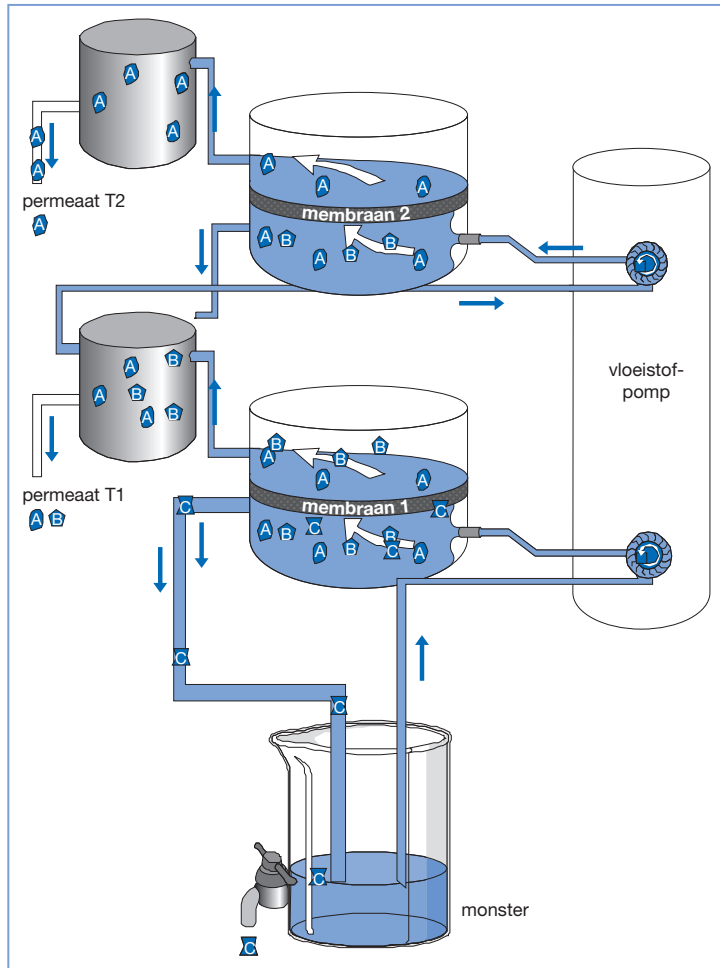
Afbeelding 5-22

Dampdrukverandering bij het gebruik van een inert gas

## 5-9 Rectificatie

Wij hebben gezien dat het in principe mogelijk is door trapsgewijs te destilleren een condensaat te verkrijgen met een hoge concentratie aan één van de componenten van het mengsel. Op een meer efficiënte wijze kan een zelfde resultaat worden bereikt door toepassing van een destillatiekolom, die werkt volgens het tegenstroombeginsel. Bij de *rectificatie* krijgt de damp gelegenheid om in temperatuur te dalen, er treedt condensatie op en het condensaat vloeit gedeeltelijk terug naar de kokende vloeistof. Het teruglopende condensaat zal hierbij in wisselwerking treden met de opstijgende damp (afb. 5-5). Er zal nu zowel *warmtetransport* als *massatransport* optreden ten gevolge van de temperatuurgradiënt, die heerst tussen de vloeistof en de opstijgende damp. Er zal dus wat damp condensereren en wat vloeistof verdampen,

warmtetransport  
massatransport



Afbeelding 6-11

Het monster A,B en C wordt gescheiden met behulp van twee selectieve membranen

den component een faseverandering ondergaat tijdens zijn weg door het membraan, dan wordt de scheidingstechniek wel *pervaporatie* genoemd (bijvoorbeeld water als waterdamp verwijderen door een niet-poreus membraan).

### tegenstroomchromatografie

De moderne vorm van tegenstroomverdeling wordt *tegenstroomchromatografie* (vloeistof-vloeistof chromatografie (LLC) of *countercurrent chromatography* (CCC) genoemd<sup>1</sup>) en is een goede techniek om redelijke hoeveelheden stof (grammen) te scheiden.

We kunnen hier drie preparatieve scheidingsmethoden onderscheiden.

#### Droplet ccc

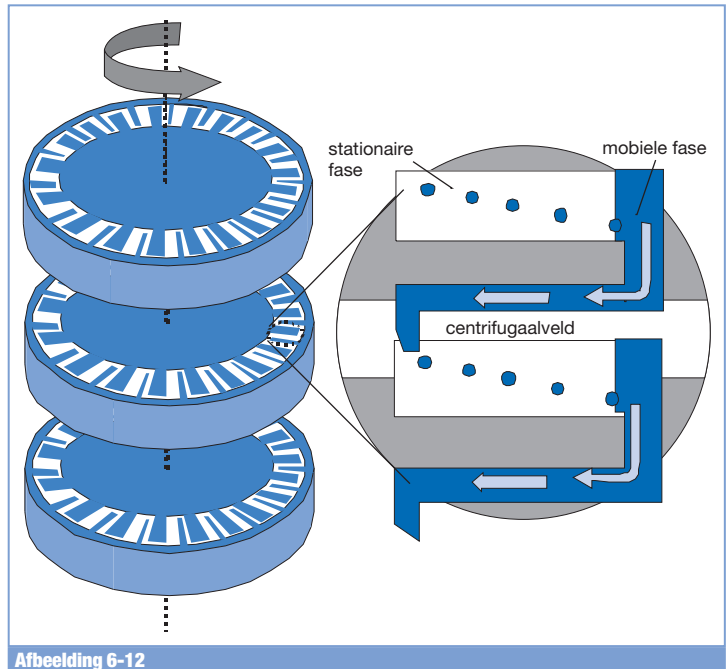
- De druppelmethode (Droplet CCC): hier worden druppels extractie-oplosmiddel door het raffinaatoplosmiddel gepompt (meestal  $10-15 \text{ ml} \cdot \text{uur}^{-1}$ ) in lange glazen kolommen. Men injecteert het te scheiden monster en vangt aan het einde van de kolom fracties van 1 tot 3 ml op. Voordeel: eenvoudige uitvoering en de scheiding is reproduceerbaar. Nadeel: beperkte keus aan oplosmiddelen en



lange scheidingstijd (meestal een aantal uren tot dagen). Het is verder mogelijk om deze scheiding uit te voeren in speciale kolommen die snel in het rond worden gedraaid. Hierdoor verloopt de scheiding sneller en deze techniek wordt de centrifugale druppeltechniek (*centrifugal droplet CCC*) genoemd.<sup>11f</sup>

**High Speed ccc**

- De roterende kolom methode (ook wel *High Speed CCC* of *Centrifugal Partition Chromatography* (CPC) genoemd): hier wordt de kolom geroteerd, om door middel van de centrifugaalkrachten een hydrodynamisch evenwicht te laten ontstaan tussen de beide oplosmiddelen. Door de rotatiesnelheid in te stellen kan men in de spoelvormige glazen kolom druppels met verschillende grootte laten ontstaan, en zodoende dus de mate van scheiding bepalen. Voordeel: keuzemogelijkheid goede of minder goede scheiding (al naar gelang de eisen die men stelt) en hiermee samenhangend de tijd nodig voor een scheiding. Nadeel: iets duurdere, ingewikkelde apparatuur (afb. 6-12).

**Afbeelding 6-12**

Het scheidingsprincipe van centrifugale verdelingschromatografie

**Foam ccc**

- De schuimmethode (*Foam CCC*): hierbij gebruikt men een waterlaag en een schuimlaag voor de scheiding. Dit geeft goede resultaten bij de scheiding van eiwitten.

**preparatieve chromatografie**

De tegenstroomchromatografie wordt vooral gebruikt als de meest gebruikte preparatieve scheidingsmethode, te weten *flash chromatografie*<sup>12</sup> of *preparatieve hoge-prestatie vloeistofchromatografie* (preparatieve HPLC, ook wel preparatieve hoge-resolutie vloeistofchromatografie, HRLC genoemd), slechte resultaten geeft.

De preparatieve hoge-prestatie vloeistofchromatografie wordt meest-