

Mikro-Zonenschmelzverfahren zur Reinigung organischer Substanzen

Von Prof. Dr. G. HESSE und Dr. H. SCHILDKNECHT

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen*)

Das zur technischen Herstellung von hochreinen Metallen entwickelte Zonenschmelzverfahren ist auch zur Reinigung fester organischer Substanzen geeignet. Es wurde eine einfache dreistufige Mikroapparat entwickelt, deren Leistungsfähigkeit an mehreren Beispielen gezeigt wird.

Grundlagen

Das Verlangen der Festkörperphysik und Elektrotechnik nach reinsten Metallen hat den Anlaß zur Entwicklung eines Reinigungsverfahrens gegeben, das wegen seiner Einfachheit und der überraschenden Erfolge in wenigen Jahren zu technischer Reife durchgebildet worden ist. Es ist das Zonenschmelzverfahren von W. G. Pfann¹⁾: In einem langen Rohr oder Schiffchen aus resistentem Material befindet sich die erstarrte Schmelze des Rohprodukts. Über diesen Schmelzling hinweg läßt man ganz langsam einen elektrischen Ringofen wandern, der die eben umschlossene Zone verflüssigt. Mit dem bewegten Ofen wandert die Schmelzzone nach vorne, während dahinter reine Substanz auskristallisiert; die Verunreinigungen reichern sich in der Schmelze an und werden nach dem vorderen Ende befördert.

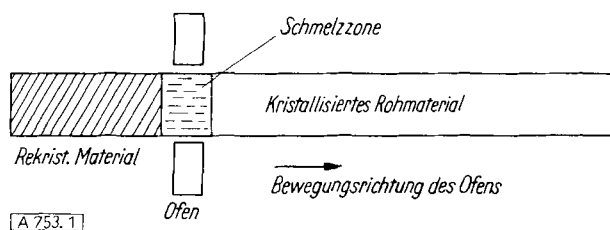


Bild 1
Schema des Zonenschmelzverfahrens

Hat der Ofen seinen Weg beendet, so ist der gesamte Inhalt des Schiffchens wieder erstarrt und äußerlich unverändert. Die Verteilung der Beimengungen längs des Schmelzkuchens aber ist eine andere geworden.

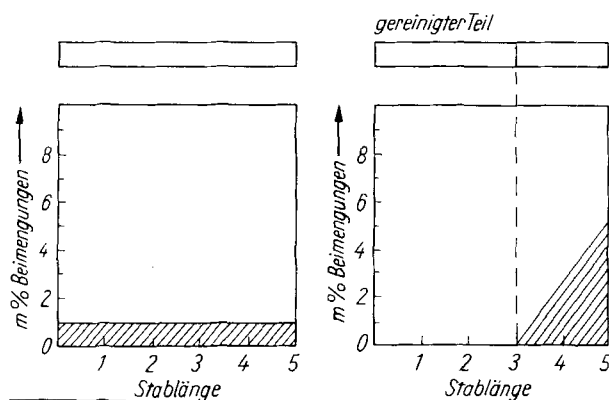


Bild 2a
Verteilung der Beimengungen einer Substanz vor dem Zonenschmelzen

Bild 2b
Konzentrationsverteilung von Beimengungen nach dem Zonenschmelzen

Während ihr Anteil vorher überall der gleiche war (Bild 2a), ist nun das hintere Ende im Idealfall frei davon und vorne sind sie angereichert (Bild 2b).

*) Die Kristallographischen Untersuchungen wurden von Dr. W. Lindemann im Mineralogischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

¹⁾ J. Metals 4, 747, 861 [1952]; Chem. Engng. News 34, 1440 [1956].

Es kommt auch der Fall vor, daß eine Beimengung in die beim Erstarren ausgeschiedenen Kristalle bevorzugt eingebaut wird, so daß ihre Konzentration darin höher wird als in der verbleibenden Schmelze. Dann befindet sich am hinteren Ende eine Anreicherung von Verunreinigungen (Bild 3). Für diesen Einbau steht aber höchstens die Menge Fremdkörper zur Verfügung, die in der jeweils geschmolzenen Zone vorhanden ist und deshalb muß das Maximum am hinteren Ende des Stabes von der Länge der Schmelzzone abhängen.

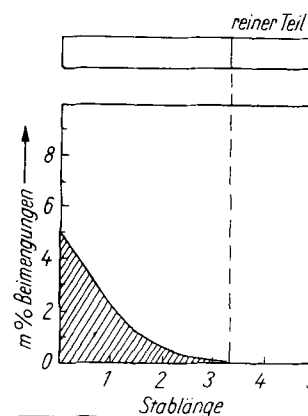


Bild 3
Konzentrationsverteilung nach Zonenschmelze bei bevorzugtem Einbau der Beimengung in die Kristalle

Im praktischen Versuch sind oft beide Enden weniger rein als ein mittleres Stück. Stets wird die genannte Verschiebung der Beimengungen umso klarer hervortreten, je öfter das Verfahren in der gleichen Richtung wiederholt wird. Richtungsumkehr bewirkt dagegen wieder eine gleichmäßigere Verteilung der Verunreinigungen.

Die Anwendung erlaubt eine außerordentlich scharfe analytische Kontrolle der Einheitlichkeit des Materials. Hierzu braucht man nur längs des Schmelzkuchens Proben zu entnehmen und in geeigneter Weise physikalisch oder chemisch zu untersuchen. Sie ermöglicht auch die präparative Reinigung, die dadurch erreicht wird, daß man nur das begünstigte Mittelstück weiter verwendet. Die verunreinigten Endstücke kann man nach anderen Methoden, die im Normalfall für beide verschieden sein müssen, wieder reinigen und nun erneut zonenschmelzen.

Das Zonenschmelzverfahren setzt nur voraus, daß ein Stoff kristallin erstarrt und daß er wiederholtes Schmelzen ohne Zersetzung verträgt. Unter diesen Voraussetzungen muß es auch auf Kohlenstoff-Verbindungen anwendbar sein. Bereits sein Entdecker hat diese Erwartung ganz klar ausgesprochen²⁾, und sie ist inzwischen an einigen Beispielen bestätigt worden³⁾. Es fehlt jedoch noch an

²⁾ W. G. Pfann, J. Metals 4, 747 [1952].

³⁾ R. H. Handley, Ind. Chemist 1955, 535; H. C. Wolf u. H. P. Deutsch, Naturwissenschaften 11, 425 [1954]; H. Röck, ebenda 13, 81 [1956].

der Entwicklung universell verwendbarer Apparaturen und an einer systematischen Durcharbeitung des Zonenschmelzverfahrens in der organischen Chemie. Wir beschreiben zunächst eine Mikroapparatur, die eine große Anpassungsfähigkeit hat und in erster Linie analytischen Zwecken dienen soll.

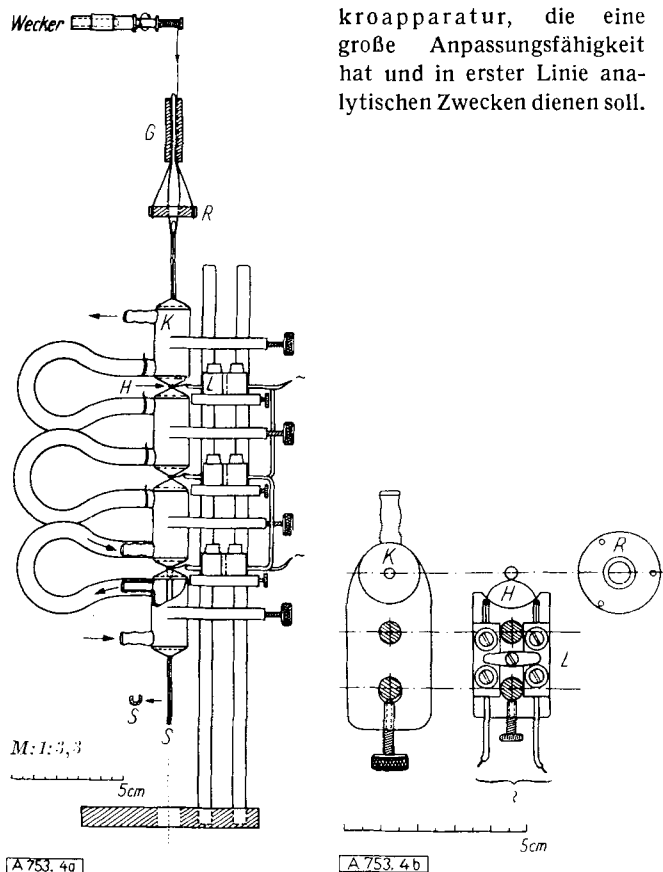


Bild 4a
Mikroapparatur zur Zonenschmelze organischer Substanzen. Seitliche Ansicht

Bild 4b
Mikroapparatur zur Zonenschmelze. Querschnitt

Die Apparatur

Diese Apparatur (DBP. angem.) besteht aus einer Anzahl von kurzen Metallkühlern mit konischen Stirnflächen, die an einem Stativ verschiebbar angeordnet sind. Das Innenrohr jedes folgenden Kühlers bildet die genaue Fortsetzung des vorhergehenden. Sie können bis auf 1 mm einander genähert, aber auch beliebig weit voneinander entfernt werden. Zwischen je 2 Kühlern befindet sich ein winziger elektrischer Ofen, der aus einer einzigen Schlaufe aus Widerstandsdraht besteht und ebenfalls beweglich am Stativ angebracht ist. Die Maße und die technischen Einzelheiten sind den Bildern 4a und 4b zu entnehmen⁴⁾.

Abweichend von der schematischen Beschreibung zu Anfang dieser Arbeit und dem technisch oft eingeschlagenen Verfahren haben wir das System der Kühler und Heizkörper fest angeordnet und bewegen das Schiffchen. Bei den kleinen Mengen (2 bis 50 mg), für die unsere Apparatur gebaut ist, hat sich die senkrechte Anordnung besser bewährt als die horizontale. Das etwa 30 cm lange und höchstens 2 mm dicke Schiffchen, das auf den laufenden Zentimeter etwa 2 mg Substanz faßt, ist mit einem Bleigewicht G beschwert und in einem Metallring R eingehängt, der von einem festen Garfnaden getragen wird. Dieser Faden von passender Länge (ca. 50 cm) ist teilweise auf der Welle einer Weckeruhr aufgewickelt, die vorher den Minuten- bzw. Stundenzeiger trug. Wenn die Uhr läuft, wickelt sich der Faden langsam ab und gibt dem Zug des Gewichtes nach, das das Schiffchen langsam (3 mm/h bzw. 3 cm/h) durch die Batterie aus Kühlern und Heizdrähten hindurchsenkt. Bei kurzen Schmelzzonen (ca. 3 mm) ist uns die Substanz nie ausgelaufen; sie wird durch die Adhäsion festgehalten. Man kann die Anordnung jedoch ebenso gut horizontal auf Zug arbeiten lassen, wobei das Gewicht entfällt und der Faden aufgerollt werden muß.

⁴⁾ Mechanikermeister G. Weninger und cand. chem. G. Ludwig danken wir für die Herstellung und manche wertvolle Beratung.

Arbeitsweise

Die Breite jeder Schmelzzone läßt sich unabhängig auf dreierlei Art einstellen:

- 1.) durch den Abstand der Kühler voneinander,
- 2.) durch den Heizstrom,
- 3.) durch die Temperatur des Kühlwassers oder der Kühlflüssigkeit eines Umlaufthermostaten.

Solange man den Abstand der Kühler nicht zu klein wählt, kann man den Beginn des Schmelzens sehr gut durch direkte Beobachtung im Licht einer hellen Lampe erkennen und hiernach den Heizstrom einstellen. Bei einer gut gearbeiteten Apparatur mit identischen, hintereinander geschalteten Heizschlingen braucht diese Justierung nur an der obersten Heizstelle zu geschehen. Anschließend nähert man die Kühler so weit wie möglich. Je schmaler die Heizzone gehalten wird, umso geringer ist die Gefahr des Ausfließens und umso kürzer wird bei den meisten Systemen der endständige Bezirk werden, in dem sich die Verunreinigungen sammeln. Andererseits schreitet die Reinigung bei größeren Zonenlängen rascher voran⁵⁾. Daß die Länge der reinen Zone und ihr Reinheitsgrad umso besser werden, je öfter die Substanz umgeschmolzen wird, wurde eingangs schon erwähnt. Aus diesem Grunde wurden mehrere Heizzonen übereinander angeordnet. Weiterhin kann man die Reinigung natürlich durch wiederholte Durchgänge (in der gleichen Richtung!) verbessern.

Die langen und dünnen Glasschiffchen stellt man sich aus Biegerohr her, das man vor dem Ausziehen durch einseitiges Erhitzen und Saugen zusammenfallen läßt. Man kann aus ihnen nach jedem Durchgang leicht Proben entnehmen, um den Fortgang der Reinigung zu kontrollieren. Das ist bei den ebenfalls vorgeschlagenen Glasröhrchen nicht möglich⁶⁾. Diese haben weiterhin den großen Nachteil, daß der Schmelzkuchen in ihnen durch Luft- oder Lösungsmittelreste leicht in mehrere unzusammenhängende Stücke zerfällt. Selbst ein zusammenhängender Inhalt kann beim Zonenschmelzen wieder in einzelne Stücke zerreißen, weil die Ausdehnung der Schmelze und des Glases in der Wärme verschieden sind. Durch diese Unterbrechung wird aber die Reinigung illusorisch oder mindestens sehr erschwert.

Den Erfolg der Reinigung haben wir zunächst durch den Schmelzpunkt kontrolliert. Hierbei hat sich das neue Heizmikroskop nach Grewe (W. Kauhausen, Fabrik wissenschaftlicher Apparate, Berlin-Lichterfelde-West) bestens bewährt.

Anwendungen

Systematische Versuche über die Leistungsfähigkeit der Methode haben wir an den homologen Fettalkoholen $C_{16}H_{33}OH$ und $C_{18}H_{37}OH$ unternommen. Maßgebend hierfür war zunächst, daß bei unseren Untersuchungen über Insektenlockstoffe und andere Naturprodukte solche höheren Alkohole auftraten, für die bisher ein brauchbares Trenn- und Reinigungs-Verfahren fehlt. Weder durch Umkristallisieren, noch durch Destillieren und Chromatographie waren wir zu ganz reinen Präparaten gekommen. Auch unser Ausgangsmaterial⁷⁾, das in großen Ansätzen sorgfältig fraktioniert worden war, gab im Zonenschmelzverfahren bereits nach einmaligem Durchgang durch die

⁵⁾ L. Burris, Jr., C. H. Stockman u. I. G. Dillon, J. Metals 7, 1017 [1955].

⁶⁾ E. F. G. Herington u. Mitarb., Research 7, 465 [1954].

⁷⁾ Für die Überlassung der Fettalkohole sind wir Dr. Hermann Stage zu großem Dank verpflichtet.

3stufige Apparatur zwischen Kopf und Ende Schmelzpunktdifferenzen bis zu 2 °C; der Erfolg dieser Reinigung geht aus Tabelle 1 hervor:

	Roh-Fp	Fp reine Zone	Fp d. Literatur
$C_{18}H_{35}OH$...	48,5 °C	50 °C	50 °C
$C_{18}H_{37}OH$...	57,5 °C	58,5 °C	58,5 °C

Tabelle 1
Schmelzpunktsänderungen

Derartig gereinigter Stearylalkohol $C_{18}H_{37}OH$ wurde mit 4,5% Cetylalkohol $C_{16}H_{33}OH$ vermischt (Misch-Fp. 57 °C). Nach dem Zonenschmelzen ergaben sich für den reinen Teil, der von einem Ende des Schmelzlings bis etwa zur Mitte reichte, wieder 58,5 °C; am anderen Ende wurden 56,5 °C gemessen.

An diesem Material hat W. Lindemann Brechzahluntersuchungen ausgeführt. Es sollte damit geklärt werden, ob die im Schmelzpunkt gefundenen Unterschiede nicht etwa auf eine Polymorphie der gleichen Substanz im kristallinen Zustand zurückgehen. Die Proben wurden unter dem Mikroskop geschmolzen und jedesmal die Temperatur bestimmt, bei der ein Flußspat-Splitterchen ($n = 1,4338$) in der Schmelze unsichtbar wird⁸⁾. Übereinstimmung erfolgte

- für $C_{18}H_{35}OH$ bei 65,5 °C
- für $C_{18}H_{37}OH$ bei 76 °C
- für das Gemisch bei 75,5 °C

Der reine Teil des zonengeschmolzenen Gemisches entsprach mit 76 °C auch hierin dem Stearylalkohol. Auch zwischen den beiden Enden einer zonengeschmolzenen Probe der Ausgangsalkohole wurden sichere Unterschiede in den Übereinstimmungstemperaturen festgestellt.

Zu der in der Literatur mehrfach diskutierten Frage, ob die umgeschmolzene Masse ein Einkristall ist, nimmt W. Lindemann folgendermaßen Stellung:

„Röntgenographisch zeigten die in Form von Stäbchen aus dem Glasröhrchen präparierten und als ruhende Präparate in normaler Pulverkammer untersuchten Alkohole Debye-Diagramme (Bild 5a); das bedeutet, daß man in keinem Falle von Einkristallen sprechen kann. Ein Ergebnis, welches auch durch kristallographische Untersuchungen des Stäbchens bestätigt werden konnte. Allerdings zeigt die Aufnahme nach dem Zonenschmelzen (Bild 5b) bei einem Teil der Interferenzlinien ungleiche Intensitäten in peripherer Richtung. Dies äußert sich darin, daß die Reflexe aus Segmenten erhöhter und solcher verminderter Schwärzung bestehen. Wir haben also in diesem Diagramm nebeneinander homogen-geschwärzte und in intensitätsveränderte Segmente aufgegliederte Linien. Dies ist ein Kennzeichen der sog. Partiellen Segmentaufspaltung, welche ein Anzeichen einer Vororientierung der Einzelkristalle, mithin ein Übergang von regelloser zu geregelter Kristallordnung darstellt.“

Ergänzend können wir dazu mitteilen, daß die umgeschmolzene Masse umsomehr durchscheinend wird, je langsamer der Schmelzvorgang ausgeführt wurde. Offenbar bilden sich bei sehr langsamem Erstarren wenige große Kristalle, so daß die Reflexe der Zwischenflächen beinahe fortfallen. Das zweite Röntgendiagramm (Bild 5b) entspricht einem noch relativ schnell (3 cm/h) gelaufenen drei-

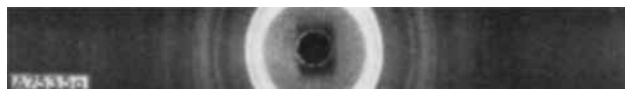


Bild 5a
Diagramm von $C_{18}H_{35}OH$ vor dem Zonenschmelzen



Bild 5b
Diagramm von $C_{18}H_{35}OH$ nach dem Zonenschmelzen mit 3 cm/h



Bild 5c
Diagramm der gleichen Substanz nach sehr langsamem Zonenschmelzen (3 mm/h)
Alle Diagramme durchstrahlt mit $Fe K_{\alpha}$ Kammer \varnothing 57,3 mm mit Manganfilter 30 KV, 20 mA Belichtungszeit 4 h

fachen Durchgang; bei Verringerung der Durchlaufgeschwindigkeit auf ein Zehntel (3 mm/h) wird die Vororientierung deutlicher und die Auflösung im Debye-Diagramm wesentlich besser (Bild 5c).

Weiterhin wurde das Raupenwachs von *Attacus Edwardsii* untersucht, das diesen Tieren offenbar als Verdunstungsschutz dient. Im rohen Zustand schmilzt es bei 80,5–81,5 °C; zehnmalsiges Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln brachte den Schmelzpunkt auf 82 bis 83 °C. Beim einfachen Durchgang durch die 3stufige Apparatur (3 mm/h) ergab sich eine Schmelzpunktverteilung wie sie Bild 6 zeigt.

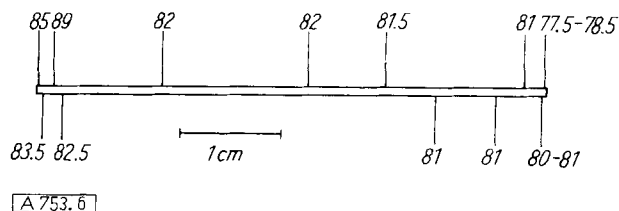


Bild 6
Schmelzpunktverteilung von Raupenwachs nach Durchgang durch die 3stufige Apparatur

Da Paraffinalkohole im UV-Licht durchlässig sind, kann man hier direkt das UV-Spektrum der Verunreinigungen aufnehmen. Die Absorptionskurven der einzelnen Proben werden nach Lage und Höhe der Maxima sehr verschieden und erlauben Aussagen über die Verteilung und die Natur der Beimengungen.

Schließlich wurde das bei einer neuen Synthese⁹⁾ von 3'-Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren erhaltene Endprodukt, das aus Alkohol den Fp 125–135 °C erreicht hatte, durch Zonenschmelzen gereinigt, nachdem andere Methoden versagt hatten. Nach Abtrennung der Endzone wurde der reine Teil nochmal aus Alkohol umkristallisiert; Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt in Übereinstimmung mit einer Testprobe bei 126–128 °C.

Eingegangen am 7. August 1956 [A 753]

⁸⁾ L. u. A. Kofler: Thermomikromethoden, Verlag Chemie 1954, S. 44 u. f.; F. Reimers, Mikrochim. Acta 2, 13 [1948].

⁹⁾ H. Ziener, Dissert. Erlangen 1956.