# Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren, neue Trenn- und Reinigungsverfahren für kristallisierende Substanzen *

Von H. Schildknecht

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutsche Bundesrepublik)

## Summary

The methods of operation of normal freezing, zonemelting and column crystallization are described as means of purifying crystallizable substances and their performances are illustrated by examples.

The simple and relatively fast method of normal freezing is especially suitable for the separation of eutectics. Its application provides an especially good possibility for the careful concentration of active substances from plant extracts.

Zonemelting is a very good method for preparing materials in high purity. The theory and practical application of this method are presented, i. e. the influence of the zone length on the separation effect, work with horizontal, inclined and vertical apparatus, repeated zonemelting and the determination of purity are discussed. Of special interest is the separation of *cis*- and *trans*-isomers, the separation of pyridin and piperidin which form an azeotrop and are thus difficult to separate by distillation and finally the identification of three components from the bladder content of the waterbeetles.

The disadvantage of the long time required for purification by zonemelting is avoided in column crystallization. In applying this method a temperature gradient is maintained along the column length and melting and recrystallization is carried out in a continuous manner. As a result the low melting substances are enriched at one end of the column and the high melting substances concentrated at the other. The process is especially interesting because it can be operated in a continuous manner, i. e. raw material is fed into the middle of the column in an uninterrupted stream and lower and higher melting products are taken off continuously. The operation of the apparatus is illustrated by the purification of diphenyl and the separation of a mixture of the three terphenyl isomers.

Beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase erreicht die Materie ihren höchsten Ordnungszustand, wenn sie kristallin erstarrt. Sie wehrt sich dann ganz besonders gegen den Einbau von Fremdstoffen, so daß häufig schon die ersten Kristalle, die sich beim Abkühlen einer Mischschmelze bilden, chemisch einheitlich sind. Beim Kristallisieren bedarf es also meistens nur einer Trennstufe, um aus einer Mischung eine reine Komponente abzuscheiden.

Die mit einem einstufigen Kristallisationsvorgang vergleichbare Destillation in einer Retorte ist hier im Nachteil, da sich die Komponenten in der sich neu bildenden Dampfphase unbegrenzt vermischen können. Was die Destillation trotzdem so beliebt gemacht hat, ist die einfache Technik des Verdampfens und Kondensierens, denn die für die Stofftrennung erforderliche Phasentrennung ergibt sich von selbst: Der Dampf strömt nach oben und das Kondensat tropft nach unten. Auch das Gleichgewicht kann sich zwischen den entgegengesetzt strömenden Phasen rasch einstellen, da der Stoffaustausch in der Flüssigkeit und ganz besonders im Dampf durch optimale Diffusionsverhältnisse immer gegeben ist. Die Destillation wurde deswegen bereits im alchimistischen Zeitalter der Chemie zu einem multiplikativen Trennverfahren[1] ausgebaut. Berücksichtigt man aber die Eigenarten des Kristallisierens, daß vor allem für eine automatische Phasentrennung der Dichteunterschied zwischen Flüssigkeit und Kristallen oft zu gering ist und daß der für den Stoffaustausch nötige Stofftransport zur Phasengrenze nur in der Flüssigkeit ausreichend groß ist, so findet man auch für die Kristallisation Anordnungen, mit denen man entweder einstufig oder sogar multiplikativ in einem Arbeitsgang beachtliche Trenneffekte erzielen kann.

Zunächst sei davon die Rede, wie man bereits durch ein einfaches, aber gerichtetes Erstarren einer flüssigen Mischung zu reinen Stoffen kommt, bzw. wie man auf diese Weise hochverdünnte Lösungen schonend und ver-

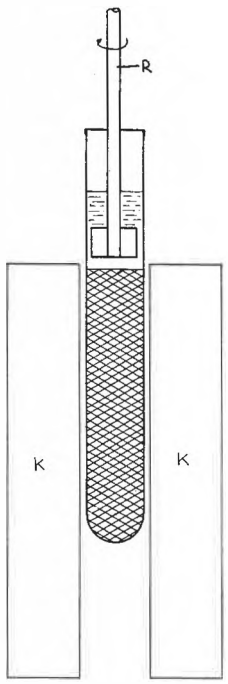



*Abb. 1.* Schematische Darstellung des «Normalen Erstarrens» einer Lösung. *R* = Rührer, *K* = Kühler

* Vorgetragen an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anläßlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel.

[1] A. Bittel, *Chem.-Ing.-Techn. 31* (1959) 365.

lustlos konzentriert. Möchte man z. B. mit dem Lösungsmittel flüchtige Substanzen anreichern, so genügt es, wenn man das Lösungsmittel, wie in Abb. 1 dargestellt, vom Boden eines Reagenzglases her ausfriert. Das jeweils über dem sich abscheidenden Eis stehende Konzentrat muß dabei stark durchmischt werden, damit sich an der Phasengrenze das Gleichgewicht einstellen kann und eine zu starke Konzentrationserhöhung vermieden wird.

Zweckmäßig wird die flüssige Phase unmittelbar über der Phasengrenze gerührt, um die unvermeidbare Diffusionsschicht, die der festen Phase anliegt, möglichst klein zu halten. Trotzdem erfordert der in der Phasengrenzschicht nur durch Diffusion mögliche Konzentrationsausgleich so viel Zeit, daß die Senkgeschwindigkeit des Substanzrohres – damit also die Erstarrungsgeschwindigkeit – der jeweiligen Ausgangskonzentration angepaßt werden muß. Durch die vorrückende Kristallisationsfront wird der erstarrte Teil an der weitergehenden Gleichgewichtseinstellung mit der Restlösung verhindert und im stabilen Zustandsgebiet eingefroren. Ist alles erstarrt, dann weist der feste Barren eine Substanzverteilung auf, die durch das Gleichgewichtsverhalten des Stoffgemisches bestimmt wird[2]. Bildet z. B. ein binäres Gemisch keine festen Lösungen und ein Eutektikum, so kann man dem eventuell bekannten Schmelzdiagramm der Abb. 2 für eine bestimmte Zusammensetzung der Komponenten sofort entnehmen, welche der beiden Stoffe *A* oder *B* zuerst und in reiner Form auskristallisiert. Hat sich die Lösung oder Schmelze im Verlauf des Erstarrens bis zur eutektischen Zusammensetzung geändert, so beginnt die Abscheidung des binären Eutektikums, dem im Fall ternärer Systeme das ternäre Eutektikum folgt. Im Idealfall ist es möglich, aus hochverdünnten Lösungen unter schonenden Bedingungen die gelösten Stoffe bis zum eutektischen Gemisch anzureichern[3]. In der Praxis beginnt meist schon vorher die Abscheidung von *B*.

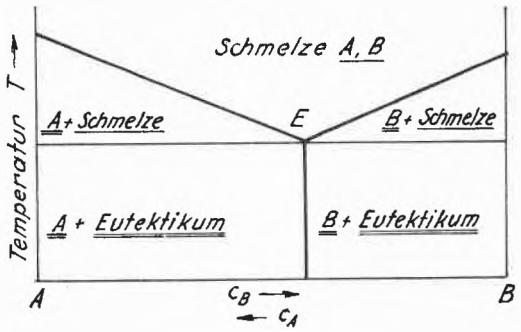



*Abb. 2.* Schmelzdiagramme eines binären Stoffsystems: *A* und *B* = die beiden festen Komponenten, *E* = Eutektikum; vgl.[2] *A*, *B* = flüssiges Gemisch

[2] A. FINDLAY, *Die Phasenregel*, Verlag Chemie, Weinheim 1958.

[3] H. SCHILDKNECHT, G. RAUCH und F. SCHLEGELMILCH, *Chemiker-Ztg. 83* (1959) 549.
H. SCHILDKNECHT und F. SCHLEGELMILCH, *Chem.-Ing.-Techn.*, im Druck.

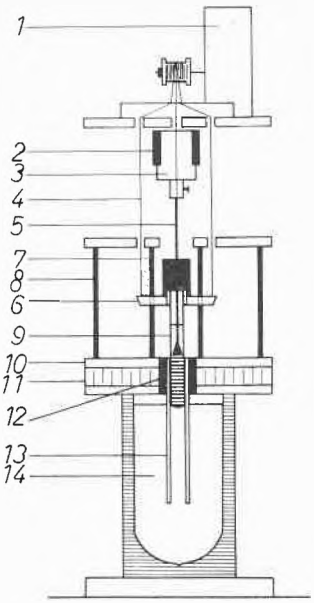



*Abb. 3.* Längsschnitt einer Erstarrungsapparatur nach [3]. 1 Senkmotor, 2 Halterung des Rührmotors (3), 3 regelbarer Rührmotor, 4 Aufhängung der Senkvorrichtung, 5 Rührerwelle, 6 Haltescheibe mit Bohrung für das Substanzrohr, 7 Führungsstäbe, 8 Stativstäbe, 9 Substanzrohr, 10 Kunstharzplatten zur Halterung der Stativstäbe, 11 Isolierung aus Schaumstoff, 12 Dichtung, 13 Kupferrohr, 14 Dewar-Gefäß mit Kühlflüssigkeit

Eine Apparatur mit der unter variierbaren Bedingungen, d. h. bei verschiedenen Senkgeschwindigkeiten und Rührgeschwindigkeiten und bei verschiedenen Erstarrungstemperaturen, gearbeitet werden kann, zeigt Abb. 3. Sie besteht in der Hauptsache aus drei Teilen: einem Dewar-Gefäß zur Aufnahme der verschiedenen Kühlflüssigkeiten, dem Senkmechanismus mit Reagenzglashalterung und Senkmotor und dem Rührmechanismus mit Rührmotor und Rührer.

Wir haben durch «Normales Erstarren» sehr verdünnte Lösungen von Aminosäuren, Peptiden, Zuckern, Terpenen, Chinonen, Aminen und anorganischen Salzen, soweit konzentrieren können, daß die in der Ausgangslösung nicht mehr nachweisbaren Mikrokomponenten im am Kopf des Reagenzglases angesammelten Konzentrat analytisch einwandfrei erfaßbar wurden. Vor allem bei der Isolierung von Wirkstoffen aus Organextrakten pflanzlicher[4] und tierischer Herkunft war die Methode des Normalen Erstarrens nicht zu umgehen, da der Extrakt oft biologisch wirksam war, aber zunächst «chemisch leer». Erst im Konzentrat wurden die wirksamen Komponenten auch chemisch nachweisbar. Ist das auch noch nicht möglich, weil eventuell die Substanzklasse der gesuchten Verbindungen völlig unbekannt ist, so kann es zum besseren Nachweis derselben von Vorteil sein, die Extraktion mit Tritiumwasser vorzunehmen. Man sorgt durch Erhitzen des Extrakts mit oder ohne Katalysator für den gewünschten Austausch der Wasserstoffatome durch Tritium und isoliert dann die markierte Substanz durch normales Erstarren, wobei sich diese am

[4] H. SCHILDKNECHT und H. BENONI, *Z. Naturforsch. 18b* (1963) 45.

Kopf des wieder verwendbaren reinen Tritiumeises zu finden sein wird[5]. Das Konzentrat wird dann chromatographisch weiter aufgetrennt.

Nicht wäßrige Lösungen können ebenfalls mit der beschriebenen Methode aufgearbeitet werden, wobei sich *n*-Octan, Eisessig, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bewährt haben. Auch diese Lösungsmittel können mit einer Geschwindigkeit von über 1 cm/h ausgefroren werden, wenn sie weniger als 1 % Beimengungen enthalten. Das gleiche trifft für feste Substanzen zu, die man natürlich vollkommen aufschmelzen muß, um sie dann in der beschriebenen Weise langsam erstarren zu lassen. So haben wir mit sehr gutem Erfolg Acetamid, 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol, Phenole und Kresole gereinigt[6].

Für den maximal möglichen Trenneffekt genügt aber die einmalige Durchführung des Erstarrungsvorganges nur dann, wenn die Beimengungen mit dem Lösungsmittel keine festen Lösungen bilden. Anderenfalls scheiden sich gleich zu Beginn des Erstarrens Mischkristalle ab. Dabei können sich die gelösten Substanzen bevorzugt in den Kristallen oder in der flüssigen Phase anreichern. Je nachdem wird man bei einer Wiederholung des Erstarrungsvorganges das Erstkristallisat oder den zuletzt erstarrenden Teil vor dem Aufschmelzen der gänzlich eingefrorenen Lösung abtrennen, um die erreichte Stofftrennung nicht wieder zunichte zu machen.

Diese umständliche Verfahrensweise kann man nun vermeiden, wenn man die feste oder eingefrorene Lösung nur in einer schmalen Zone verflüssigt, wie das bei der von PFANN[7] eingeführten Zonenschmelzmethode der Fall ist. Dabei wird der feste Schmelzling durch einen Ringofen gezogen, wodurch die erzeugte Schmelzzone in umgekehrter Richtung durch den Substanzbarren wandert. Es werden dann alle die Substanzen, die sich in der Schmelze anreichern, mit der Zone an das zuletzt erstarrende Ende getragen; sie werden aber auch zum Teil wieder am hinteren Ende der Zone, also am Kristallisationsende, ausgeschieden, besonders wenn sie mit dem Lösungsmittel Mischkristalle bilden können. Nach dem Durchgang einer Zone hat sich somit die Zusammensetzung entlang des Schmelzlings geändert. In Abb. 4 ist der Konzentrationsverlauf für eine fiktive Beimengung *B* wiedergegeben, deren Verteilungskoeffizient $k < 1$ ist; $k = c_{fest}/c_{flüssig}$.

Es wurde angenommen, daß die Zone nur etwa ein Drittel der ganzen Barrenlänge zurückgelegt hat. Aber bereits nach dieser kurzen Strecke liegt die Konzentration von *B* in der Zone deutlich höher als in der Restschmelze eines über die gleiche Länge normal erstarrten Stabes. Der Gehalt von *B* in der Zone kann sogar soweit ansteigen, daß an die sich abscheidenden Kristalle wieder soviel *B* abgegeben wird, wie an der Zonenfront einschmilzt. Die Folge ist, daß im mittleren Teil des mit einer Zone umgeschmolzenen Barrens die Komponente *B* in der gleichen Konzentration vorliegt wie im Ausgangsmaterial; vgl. Abb. 5. Beim Normalen Erstarren,

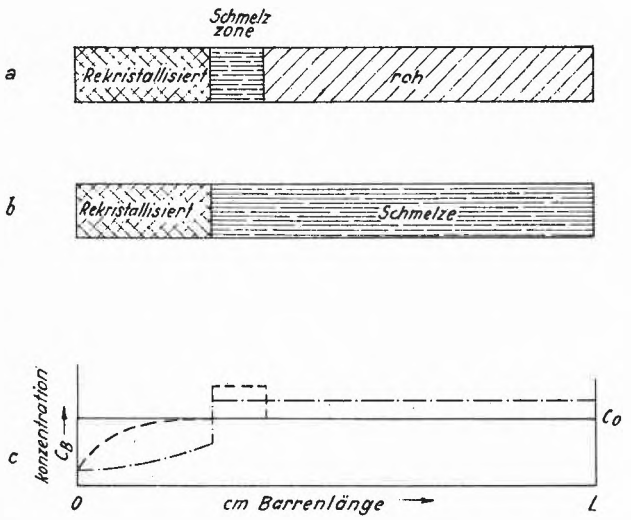



*Abb. 4.* Schematischer Vergleich des Zonenschmelzens mit einer Schmelzzone (*a*) und des Normalen Erstarrens (*b*). *c:* Konzentrationskurven für den Stoff *B* mit $k < 1$: – – – – für das Zonenschmelzen und – · – · – für das Normale Erstarren

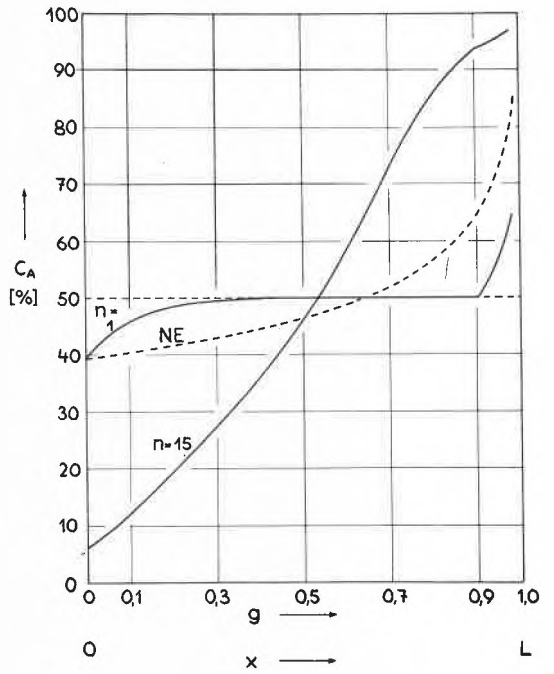



*Abb. 5.* Konzentrationskurven längs eines Schmelzlings mit der Länge *L*, nach dem Normalen Erstarren *(NE)* und nach der Zonenschmelze mit einem ($n = 1$) bzw. 15 ($n = 15$) Zonendurchgängen. Ausgangskonzentration für $B = 50\,\%$. Fiktiver Verteilungskoeffizient $k < 1$

[5] H. SCHILDKNECHT und F. SCHLEGELMILCH, *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, Vol. III, p. 73, International Atomic Energy Agency, Vienna 1962.

[6] F. SCHLEGELMILCH, Dissertation, Erlangen 1961. H. SCHILDKNECHT, *Séparation immédiate et chromatographique*, Publications G.A.M.S., Paris 1961, S. 43.

[7] W. G. PFANN, *Zone Melting*, John Wiley & Sons, New York 1958.

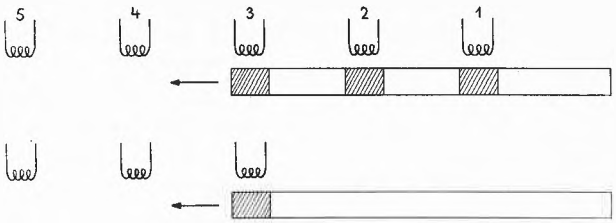
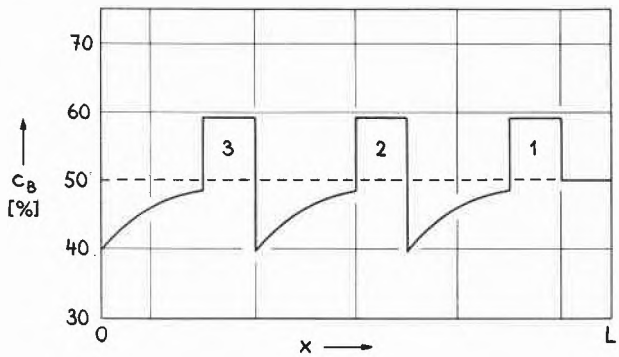



*Abb. 6.* Darstellung des Zonenschmelzens mit vier Öfen, wobei der Schmelzling von vornherein dreimal zonenweise aufgeschmolzen wird, bzw. in eine Ofenreihe einwandert

wo sich die in der Schmelze ansammelnden Substanzen jeweils über einen größeren flüssigen Anteil verteilen können (s. Abb. 4c), fehlt dieser einheitliche Bereich völlig, und wie die Verteilungskurven für den Zonenschmelzling und den normal erstarrten Stab zeigen, ist hinsichtlich einer Stofftrennung das Normale Erstarren dem Zonenschmelzen mit einer Zone deswegen vorzuziehen. Nun liegt aber gerade ein Vorteil des Zonenschmelzens darin, daß man das rekristallisierte Material erneut zonenweise aufschmelzen kann, noch bevor die erste Zone das Schmelzlingsende erreicht hat.

Man läßt also einen Schmelzling gleich von vornherein in eine Reihe von Öfen einwandern, oder schmilzt aus Zeitersparnis den Schmelzling bereits zu Beginn des Zonenschmelzens mehrmals zonenweise auf; vgl. Abb. 6.

Die Konzentrationsverteilung von *B* in den hintereinander wandernden Zonen und im rekristallisierten



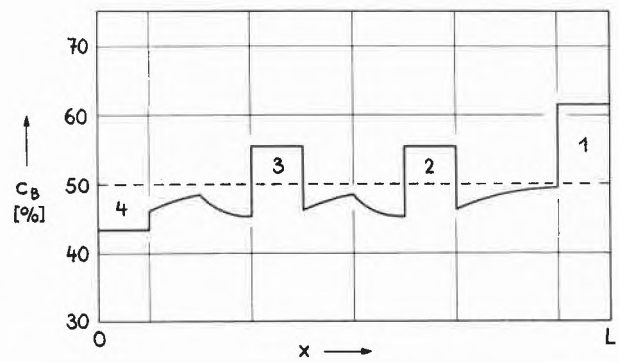
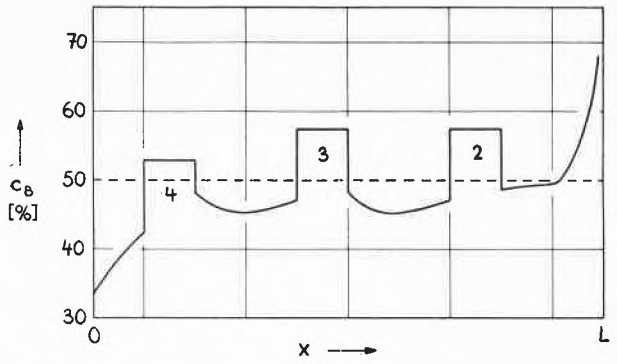




*Abb. 7.* Konzentrationsverteilung für einen Stoff *B* mit einem fiktiven Verteilungskoeffizient < 1 in den Schmelzzonen und im rekristallisierten Material während der Zonenschmelze



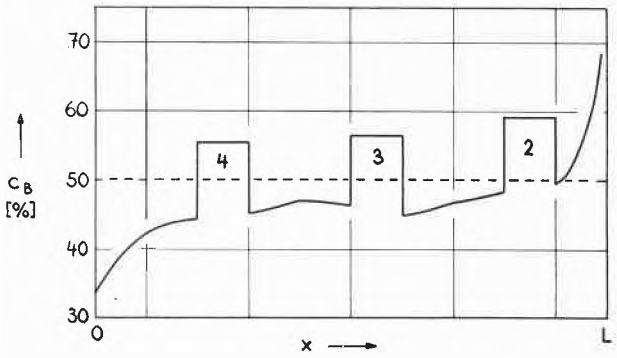




*Abb. 8.* Konzentrationsverlauf einer Substanz *B* mit einem fiktiven $k > 1$ in den Schmelzzonen und im rekristallisierten Material beim Durchgang von vier Schmelzzonen mit der Länge $l = 0{,}1\ L$

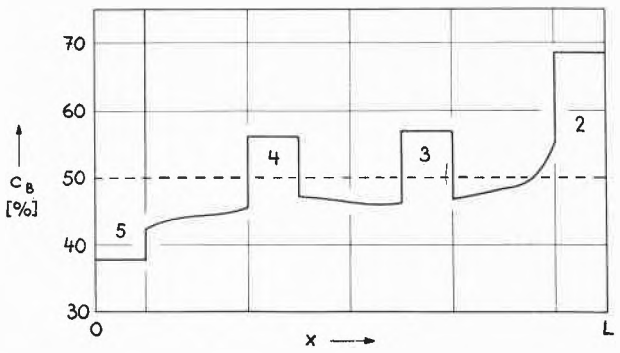



*Abb. 9.* Konzentrationsverlauf einer Substanz *B* mit einem fiktiven $k < 1$ in den Schmelzzonen und im rekristallisierten Material beim Eintritt der fünften Zone in den Substanzbarren

Material ist in den Abbildungen 7 bis 10 wiedergegeben. Man erkennt, wie die Schmelzzonen bereits nach einer kurzen Wegstrecke etwa 20 % mehr *B* enthalten als die Ausgangsmischung.

Es ist sehr wichtig für die Praxis, zu wissen, daß nur die zwischen den Zonen liegenden, also bereits geschmolzenen Substanzanteile ärmer an *B* sind (vgl. Abb. 7 und 8) und daß erst beim Eintritt in die fünfte Heizung auch in der flüssigen Zone der Gehalt an *B* gegenüber der Ausgangskonzentration um 10 % abgesunken ist; vgl. Abb. 9. Erst wenn alle Zonen den Barren passiert haben, ist die Konzentration von *B* am Barrenanfang von 50 % auf weniger als 30 % abgesunken; sie ist auch im Mittelteil noch kleiner als im Ausgangsmaterial und steigt dann

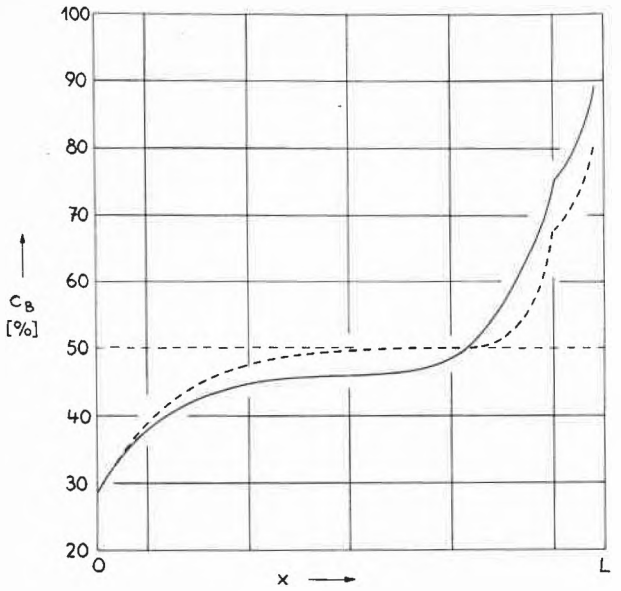



*Abb. 10.* Berechnete Verteilungskurven eines Stoffes *B* nach dem Durchgang durch fünf Heizungen. Ausgezogene Kurve: Substanzbarren lag bei Beginn der Zonenschmelze auf drei Heizstellen (vgl. Abb. 6). Gestrichelte Kurve: Substanzbarren wanderte in die Heizungsreihe ein

am Ende des Barrens stark an; vgl. Abb. 10 (ausgezogene Kurve).

Läßt man den Barren nicht erst in die Ofenreihe einwandern, sondern legt ihn gleich zu Beginn des Zonenschmelzens gleichzeitig auf mehrere Heizungen, so passieren in der gleichen Zeit mehr Zonen. Die Endverteilung zeigt deswegen auch eine größere Verarmung von *B* im Barrenanfang und damit auch eine größere Anreicherung von *B* im Barrenende; vgl. die ausgezogene Kurve und die gestrichelte Kurve von Abb. 10.

Ebenfalls aus Zeitgründen wird man für den Durchgang von noch mehreren Zonen den Schmelzling nicht vollends aus dem Ofenaggregat auswandern lassen, sondern ihn nach einer kurzen Laufstrecke (*d* in Abb. 11) schnell wieder in seine Ausgangslage zurückbringen; denn, wie die Praxis ergeben hat, sind die besten Zonenschmelzergebnisse erst nach vielen Zonendurchgängen zu erwarten.

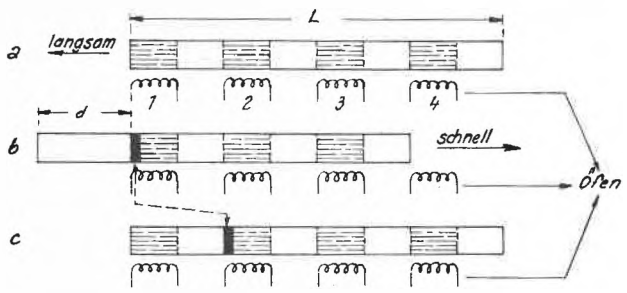



*Abb. 11.* Darstellung des Intermittierenden Zonenschmelzens
a) Ausgangsstellung des Schmelzlings mit vier Schmelzzonen
b) Nach der langsamen Wanderung des Schmelzlings entlang des Weges *d*
c) Schnell in die Ausgangsstellung zurückgebracht, wobei der schwarz markierte Substanzanteil an die nächste Heizzone weiterbefördert wurde

Beim Zonenschmelzen organischer Substanzen, also relativ niedrig schmelzender Verbindungen, liegt außerdem die Wanderungsgeschwindigkeit der Schmelzzonen zwischen 1 mm und maximal 10 cm/h. Um also überhaupt zu einigermaßen befriedigenden Trennergebnissen zu kommen, muß man oft lange Zeit zonenschmelzen. Es ist deswegen außerordentlich wichtig, daß man gleichzeitig durch einen langgestreckten Substanzbarren möglichst viele Zonen wandern läßt. Daher wäre der Idealfall gegeben, wenn die flüssige und die feste Zone gleich breit ist; vgl. Abb. 11.

Aber selbst beim Betrieb der in Abb. 12 skizzierten vielstufigen Zonenschmelzanordnung, wo die Windungspakete des Kühlrohres zwischen den Ringheizkörpern nicht viel breiter sind als diese, ist die kristalline Zone immer länger als die schmelzflüssige.

Das zum Zonenschmelzen von festen und flüssigen Substanzen verwendete Glasrohr mit halber Füllung ist in Abb. 12 ebenfalls angedeutet. Die waagrechte Substanzführung hat den Vorteil, daß auch bei Röhren mit größeren Durchmessern als 1 cm ohne Bruchgefahr – bedingt durch die Mechanik des Schmelzens und Kristallisierens – gearbeitet werden kann. Substanzen aber, die stark sublimieren, kann man so schlecht zonenschmelzen. Auch darf die Schmelze die feste Phase nicht zu stark benetzen, da sonst die flüssige Zone nicht mehr stabil ist.

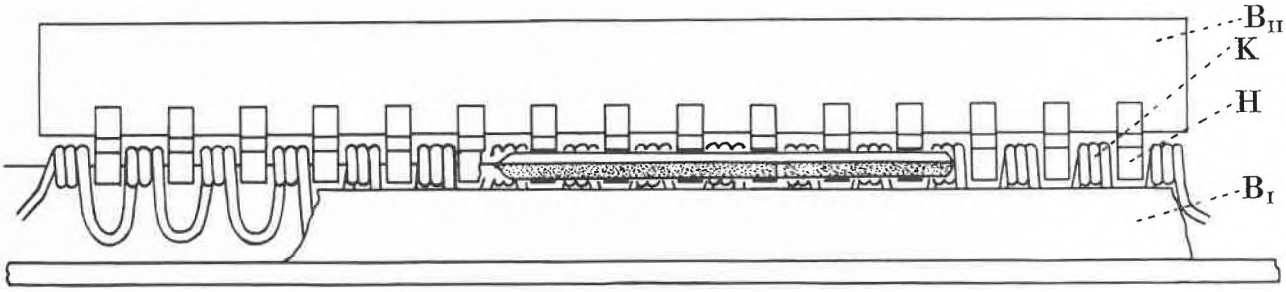



*Abb. 12.* Schemazeichnung einer mehrstufigen Zonenschmelzapparatur mit Zonenschmelzrohr. *K* = Kühlschlingen, durch die die Kühlsole fließt, *H* = elektrische Ringheizkörper, *B* = Befestigungsschienen für die Kühl- und Heizelemente; nach[8]

[8] H. Schildknecht und Ursula Hopf, *Chem.-Ing.-Techn. 33* (1961) 352.

Eine normale Benetzung der Kristalle führt lediglich zu einer Substanzanhäufung am zuerst erstarrenden Barrenende; vgl. Abb. 13.

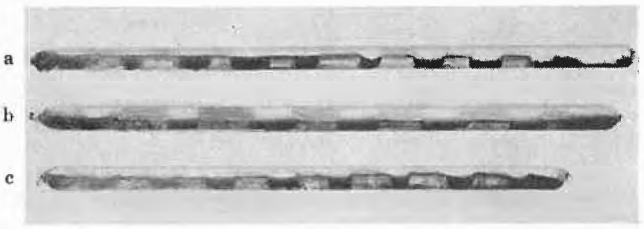



*Abb. 13.* Zonenschmelzrohre mit 4-Chlor-1,3-Dinitrobenzol nach der Entnahme aus einer mehrstufigen Zonenschmelzapparatur. Substanz war vor dem Durchgang von mehreren Zonen:

a) gleichmäßig eingefüllt, b) gleichmäßig eingefüllt, aber bei einer einseitig (links) angehobenen Apparatur, c) schräg eingefüllt

Man kann diesen Substanztransport entgegen der Zonenlaufrichtung verhindern, wenn man entweder die gesamte Apparatur geneigt aufstellt oder die Substanz in das Zonenschmelzrohr schräg einfüllt (s. Abb. 13 b und c).

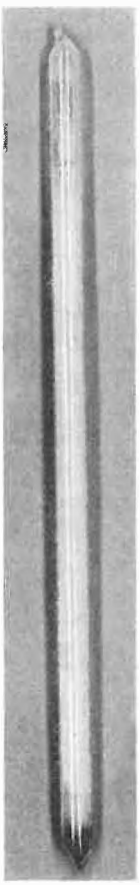


*Abb. 14*



*Abb. 15*

*Abb. 14.* 22 cm langes Zonenschmelzrohr mit Acetanilidfüllung nach dem Durchgang von zehn Zonen. Das untere Ende ist durch die im Ausgangsmaterial verteilt gewesenen Verunreinigungen dunkel gefärbt

*Abb. 15.* Mehrstufige Zonenschmelzapparatur mit zwölf Heizringen, für vertikales Zonenschmelzen

In Abb. 13 erkennt man noch die erstarrten Schmelzzonen; sie sind polykristallin und durch die in der Schmelze sich anreichernden Verunreinigungen dunkel gefärbt. Noch dunkler gefärbt ist sehr häufig auch das Schmelzlingsende, in dem sich oft schon nach wenigen Zonendurchgängen alle Substanzen ansammeln, die den Schmelzpunkt der Hauptkomponente eines Gemisches erniedrigen und mit dieser eventuell ein Eutektikum bilden. Diesen Zonenschmelzeffekt erkennt man sehr gut auch in Abb. 14, die das mit Acetanilid gefüllte Zonenschmelzrohr nach dem Durchgang von zehn Zonen zeigt. Diese Substanz wurde flüssig in das Rohr eingefüllt und nach dem Erstarren senkrecht durch die in Abb. 15 gezeigte Zonenschmelzanordnung gezogen. Es ist dabei sehr wichtig, daß das Substanzrohr von unten nach oben wandert und, umgekehrt also, die Schmelzzonen von oben nach unten, da nur an der oberen Phasengrenze der Schmelzzone, infolge der Wärmekonvektion in der Flüssigkeit, die Turbulenz für eine gute Durchmischung der Phasengrenzschicht groß genug ist.

Dem Augenschein nach ist die mit Abb. 14 veranschaulichte Zonenreinigung geglückt. Eine weitere Prüfung auf den Erfolg der Zonentrennung kann einfach durch eine genaue Schmelzpunktsbestimmung von entlang des Substanzbarrens entnommenen Proben vorgenommen werden. Die derart gewonnenen Schmelzpunktskurven haben häufig das typische Aussehen der Kurve von Abb. 16, womit zum Ausdruck kommt, daß sich am zuerst erstarrenden Ende der reinen Substanz Verunreinigungen angesammelt haben, die den Schmelzpunkt der Hauptkomponenten des Ausgangsgemisches erhöhen, und am zuletzt erstarrenden Ende solche, die ihn erniedrigen.

Bei der Zonenschmelze von Tolan – deren Ergebnis als Schmelzpunktskurve in Abb. 16 dargestellt ist – reicherte sich sehr wahrscheinlich am Kopf des Schmelzlings das höher schmelzende Stilben an, das mit Tolan eine lückenlose Mischkristallreihe bildet. Diese liegt wahrscheinlich auch noch in weiteren 10 cm des linken Endes vor, denn Verbindungen mit einem $k$-Wert $> 1$,

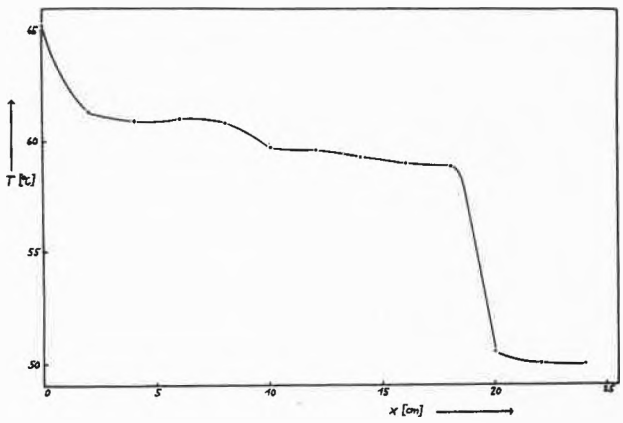



*Abb. 16.* Schmelzlingskurve entlang eines 25 cm langen Tolanschmelzlings nach dem Durchgang von vierzehn Schmelzzonen

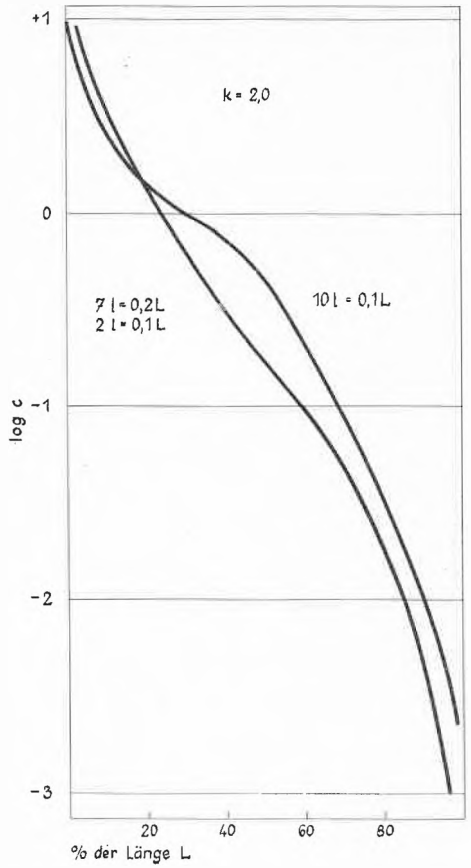



*Abb. 17.* Berechnete Konzentrationskurven einer Substanz mit $k = 2$ im Schmelzling nach zehn Zonen mit einer Zonenlänge von $l = 0{,}1\ L$ und nach sieben Zonen mit $l = 0{,}2$ und zusätzlichen zwei Zonen mit $l = 0{,}1\ L$. $l$ = Schmelzzonenlänge, $L$ = Schmelzlingslänge

wandern beim Zonenschmelzen mit relativ kurzen Zonen nur langsam dem Barrenende zu. Die beste Anreicherung in relativ kurzer Zeit wird wohl dann erreicht, wenn man zunächst mit größeren Schmelzzonen und anschließend mit kleineren Zonen schmilzt. Wie die von BURRIS jr., STOCKMAN und DILLON[9] berechnete Konzentrationskurven der Abb. 17 von einer Substanz mit $k = 2{,}0$ zeigen, kann man beim Zonenschmelzen mit sieben längeren Zonen und zwei schmalen Zonen einen besseren Trenneffekt erwarten als nach dem Durchgang von zehn schmalen Zonen.

Es wurde bereits betont, daß meist erst mehrere Zonendurchgänge den gewünschten Erfolg bringen können[10]. Die in Abb. 18 aufgeführten Kurven veranschaulichen deutlich, wie mit zunehmender Zonenzahl die Konzentration der Beimengung vor allem am Anfang des Schmelzlings stark absinkt.

Besonders für den Praktiker ist es nun außerordentlich wichtig zu wissen, daß in dem mit Abb. 18 durch die Lage der Konzentrationskurven veranschaulichten Fall über neun Zonen hinaus, selbst bei unendlich vielen Zonendurchgängen, die Trennung nur mehr unbedeutend zunimmt. Die letzte Kurve stellt somit den endgültigen Konzentrationsverlauf in einem begrenzten Schmelzling dar, der niemals mit einer vorgegebenen Zonenschmelzordnung übertroffen werden kann; es sei denn, man verringert die Zonenlänge. Schneller kommt man zu einem besseren Trennergebnis durch fraktioniertes Zonenschmelzen, wobei man verschiedene, einander entsprechende Zonenschmelzfraktionen aus getrennt umgeschmolzenen Substanzbarren desgleichen Ausgangsmaterials zusammengibt und sie erneut zonenschmilzt. Man teilt auch die Tochterschmelzlinge wieder in mehrere Fraktionen auf und erhält nach häufiger Wiederholung des Zerlegens in Fraktionen schließlich eine oder auch mehrere schmelzpunktsreine Substanzen.

Das fraktionierte Zonenschmelzen war z. B. nicht zu umgehen bei der Trennung von Isomerengemischen aus *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid, 3,4- und 3,5-Dimethylphenol, *cis*- und *trans*-$\beta$-Chlorcrotonsäure, Tiglin- und Angelicasäure[11]. Der Trennvorgang wurde dabei durch Ermittlung der Schmelzpunktskurven entlang der Schmelzlinge kontrolliert.

Die Reinheitsprüfung von zonengeschmolzenen, physikalisch reinen Substanzen kann jedoch nicht mehr durch eine Schmelzpunktsbestimmung ausgeführt werden, da diese versagt, wenn das Verhältnis der Bei-

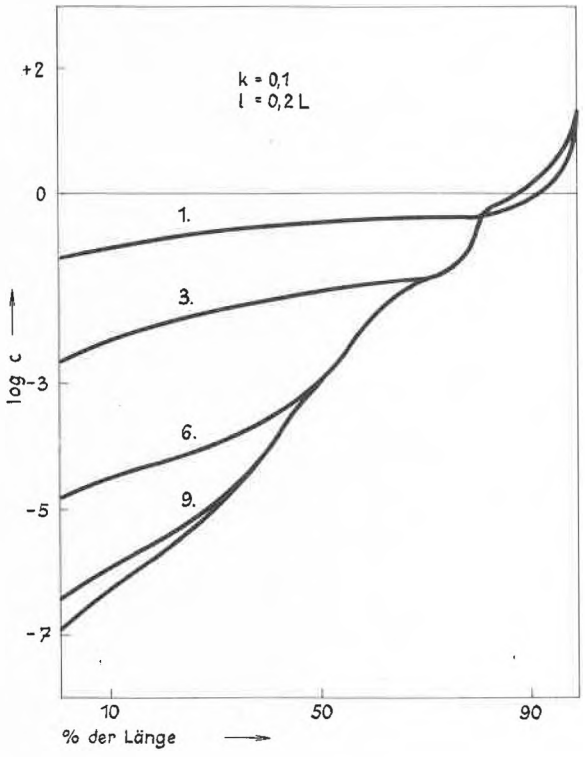



*Abb. 18.* Darstellung des Konzentrationsverlaufes einer Beimengung mit $k = 0{,}1$ im Schmelzling der Länge $L$ nach einer, drei, sechs und neun Zonendurchgängen. $l$ = Länge der Schmelzzone

[9] L. BURRIS jr., C. H. STOCKMAN and J. G. DILLON, *Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Eng. 203* (1955) 1017.

[10] H. SCHILDKNECHT, G. RENNER und W. KEESS, *Fette-Seifen-Anstriche, 64* (1962) 493.

[11] H. SCHILDKNECHT und URSULA HOPF, *Z. anal. Chem.*, im Druck.

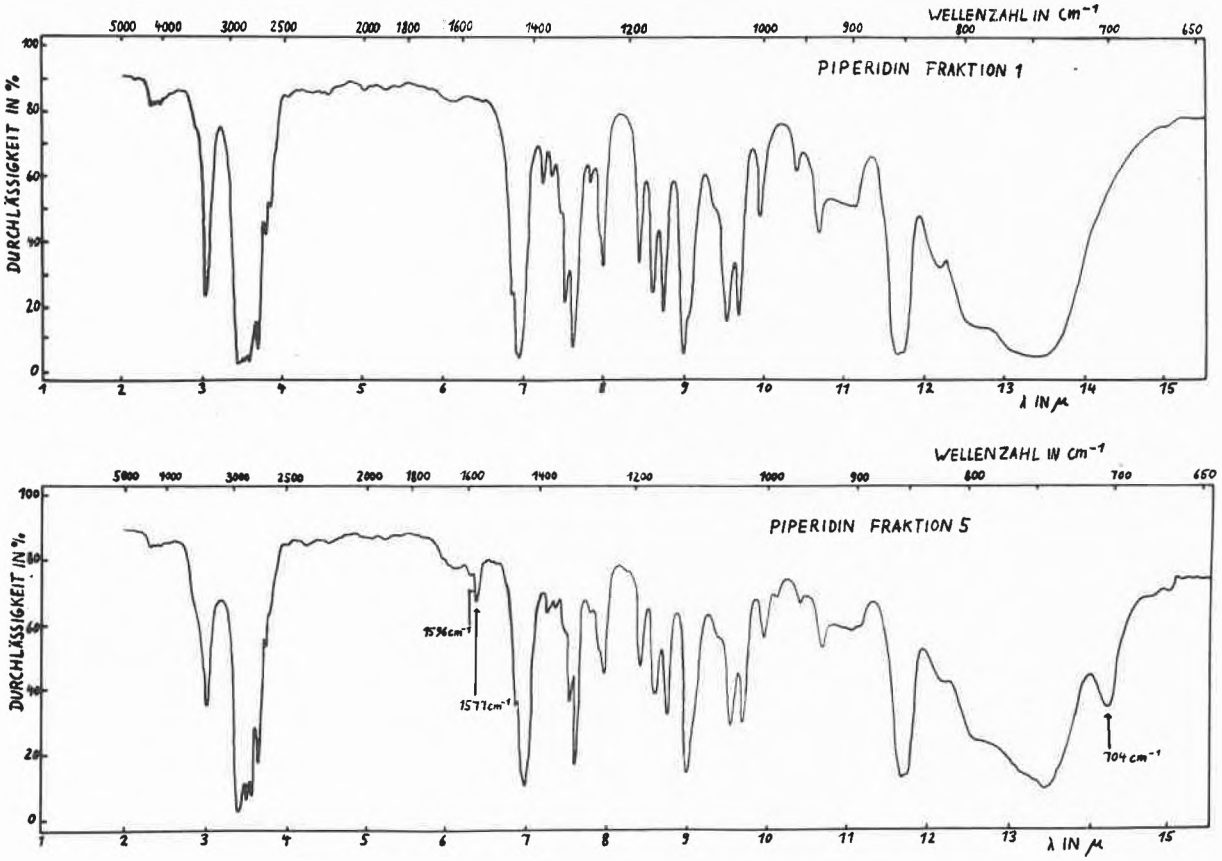



*Abb. 19.* IR-Absorptionsspektren von Zonenschmelzfraktionen 1 und 5 einer Zonenreinigung von Piperidin mit fünfunddreißig Zonen (IR-Gerät Nr. 221 der Firma Perkin Elmer)

mengungen zur Grundsubstanz unter $1:10^2$ bis $1:10^3$ liegt. Eine bessere Möglichkeit, geringe Verunreinigungen zu erfassen, bietet die thermische Analyse, die vor allem auch quantitativ ausgewertet werden kann. Von den bekannten Methoden ist die von SMIT[12] angegebene zu bevorzugen, da zur Aufnahme der Temperatur-Zeit-Kurve nur relativ kleine Substanzmengen benötigt werden. In Tabelle 1 sind die Resultate der Reinheitsprüfung durch thermische Analyse von zonengereinigten, organischen Substanzen zusammengefaßt[13].

Will man über die Art der Verunreinigungen eine Aussage machen, so kann es von Vorteil sein, wenn man den Trennvorgang absorptionsspektroskopisch verfolgt, wie das z. B. bei der Zonenschmelze von Piperidin geschehen ist. Die Darstellung von Piperidin durch Hydrierung von Pyridin läßt von vornherein die Ausgangssubstanz als Verunreinigung erwarten. Nach HORSELEY[14] ist eine vollständige Abtrennung von Pyridin aus Piperidin durch fraktionierte Destillation allein nicht möglich, weil beide Substanzen bei 106,1° ein konstant siedendes Gemisch bilden, welches weniger als 10% Pyridin enthält. Die Schmelzpunkte von −13° für Piperidin und von −38° für Pyridin jedoch unterscheiden sich so stark, daß man eine Trennung des Gemisches durch Kristallisationsverfahren voraussagen kann. Die Trennung des Azeotropes konnte auch erfolgreich mit einer Eiszonenschmelzapparatur ausgeführt werden, die im Prinzip wie die Apparaturen von Abb. 12 gebaut wurde, nur daß das Kühl- und Heizaggregat in einem isolierten Behälter untergebracht war. Der eingefrorene Substanzbarren wurde nach dem Durchgang von fünfunddreißig Zonen in fünf Fraktionen unterteilt. Abb. 19 zeigt die IR-Spektren von Anfangs- und Endfraktion, die sich deut-

Tabelle 1: Vergleich der Zonenzahl mit dem Reinheitsgrad von zonengereinigten Verbindungen

| Substanz | Zonenzahl $n$ | Molenbruch der Verunreinigung |
|---|---|---|
| Azobenzol | 33 | 0,00035 |
| | 57 | 0,00029 |
| | 127 | 0,0001 |
| Benzophenon | 78 | 0,00023 |
| | 90 | 0,0002 |
| Naphthalin | 23 | 0,0006 |
| | 31 | 0,00029 |
| Benzil | 45 | 0,00027 |
| Stilben | 23 | 0,00018 |

[12] W. M. SMIT und G. KATEMAN, *Anal. Chim. Acta 17* (1957) 161.
[13] H. SCHILDKNECHT und U. HOPF, *Z. anal. Chem. 193* (1963) 401.
[14] L. H. HORSELEY, *Anal. Chem. 19* (1947) 508.

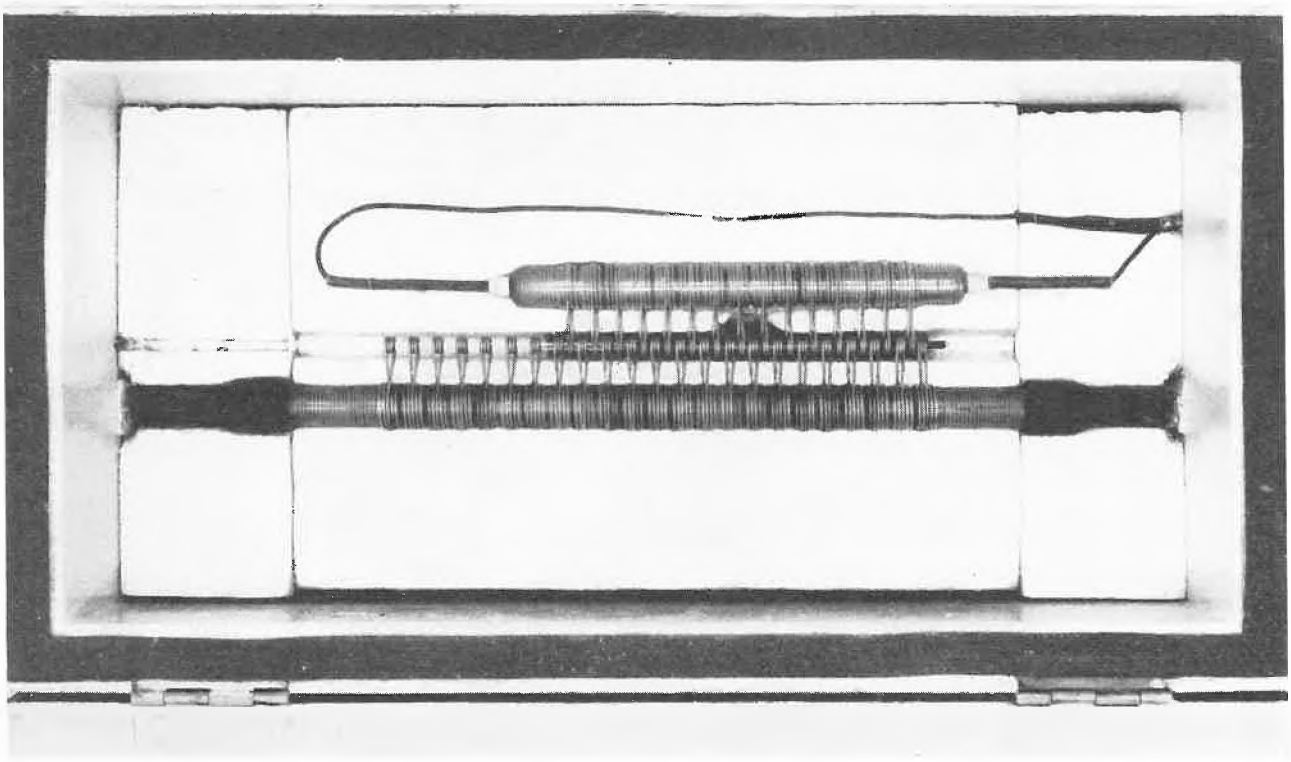


*Abb. 20.* Geöffnete Mikro-Eiszonenschmelzapparatur mit freigelegten Heizschlingen (von oben) und Kühlschlingen (von unten kommend)

lich bei 704 $cm^{-1}$ und im Gebiet von 1570 bis 1600 $cm^{-1}$ unterscheiden. Beide Absorptionsbanden müssen der Verunreinigung angehören, da sie weder im Spektrum der reinen Fraktion noch in dem der Mittelfraktion auftreten. Die Doppelbande bei 1577 $cm^{-1}$ und 1596 $cm^{-1}$ ist der C=N- (1577) und der C=C- (1596) Valenzschwingung zuzuordnen, während die Absorption bei 704 $cm^{-1}$ von einer CH-Deformationsschwingung herrührt, die für Pyridine charakteristisch ist.

Die Infrarotspektroskopie brachte somit den Beweis, daß durch Zonenschmelzen Piperidin von Pyridin befreit werden konnte, welches nach dem Zonenschmelzvorgang als konzentrierte Lösung in der Endfraktion des Schmelzlings vorlag.

Selbstverständlich können auch andere analytische Methoden zum Nachweis der Trennvorgänge und zur Identifizierung der Komponenten Anwendung finden. Vor allen die Papierchromatographie und die Dünnschichtchromatographie leisten hier sehr gute Dienste, da die erforderliche geringe Probeentnahme auch noch beim Mikrozonenschmelzen ohne Störung des Trennvorganges möglich ist. Die Dünnschichtchromatographie kann darüber hinaus eine wertvolle Ergänzung des Zonenschmelzens von mg-Mengen sein, wenn sich am Ende des Schmelzlings ein tieferschmelzendes und durch Kristallisation nicht mehr trennbares eutektisches Gemisch angesammelt hat. Ein solches Gemisch lag z. B. bei der Auftrennung der Blaseninhaltsstoffe vom Gelbrandkäfer nach der Zonenschmelze am Ende des 8 mg schweren Schmelzlings vor. Der Kopf des Schmelzlings enthielt reine Benzoesäure, und der Mittelteil konnte als *p*-Hydroxybenzaldehyd identifiziert werden[15, 16]. Die eutektische Mischung enthielt beide Substanzen, aber außerdem noch eine unbekannte Komponente, die sich durch Dünnschichtchromatographie abtrennen ließ. Die Identifizierung der chromatographisch reinen Substanz gelang zunächst aber nicht, da der ermittelte Schmelzpunkt von 117 °C und das IR-Absorptionsspektrum niemals zusammen mit bereits beschriebenen Verbindungen übereinstimmte. Erst nach erneutem Zonenschmelzen erhöhte sich der Schmelzpunkt bereits nach fünf Zonendurchgängen auf 128 °C, wodurch dann die dritte Komponente des Insektensekrets als *p*-Hydroxybenzoesäuremethylester identifiziert werden konnte.

Die hierfür verwendete Mikroapparatur ist ähnlich gebaut wie die Apparatur für größere Mengen. Nur kann man nicht mehr den Kühler direkt mit Kühlsole beschicken, sondern muß die Wärme durch massive Drähte z. B. an ein mit Sole gekühltes Kupferrohr abführen[17]. Reichstein und Mitarbeiter[18] erzeugen die Kristallzonen mit einem durchbohrten und lamellierten Kupferblock.

[15] H. Schildknecht, K. Holoubek und M. Wolkenstörfer, *Z. Naturforsch. 17b* (1962) 83.
[16] H. Schildknecht und H. Weis, *Z. Naturforsch. 17b* (1962) 448.
[17] H. Schildknecht und H. Vetter, *Angew. Chem. 71* (1959)
[18] M. S. Bharucha, Ek. Weiss und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 107.

Abb. 20 zeigt das freigelegte Kühl- und Heizsystem einer Mikrozonenschmelzapparatur für Flüssigkeiten. Die obere Isolierung ist weggenommen, und man erkennt die auf ein gekühltes Kupferrohr aufgeschraubten Kühlschlingen und die auf ein geheiztes Rohr hintereinander aufgeschraubten Heizschlingen.

Die Substanz wird beim Zonenschmelzen in einem Kapillarröhrchen durch die ineinandergreifenden Kühl- und Heizschlingen geführt. Es ist ein unschätzbarer Vorteil des Mikrozonenschmelzens, daß darin noch wenige mg einer Flüssigkeit vollkommen verlustlos und oftmals hintereinander ohne Verwendung eines Lösungsmittels umkristallisiert werden können. Es gibt wohl keine zweite Methode, die als mikropräparatives Verfahren der Reinigung von Flüssigkeiten diesen Vorteil hätte. Entweder wird die Substanz durch Wärmeeinfluß wie bei der Destillation zu sehr beansprucht oder sie wird, wie bei den Verteilungsmethoden, durch Verwendung von mehr oder minder reinen Lösungsmitteln zusätzlich wieder verunreinigt.

Wie jede Methode, so hat aber auch das Zonenschmelzen seine Grenzen. Es können durch Zonenschmelzen Substanzen nicht gereinigt werden, die sich beim Schmelzen zersetzen oder deren Schmelzen für den nötigen Stoffaustausch in der Zone zu viskos sind. Selbst mit einem steilen Temperaturgradienten an der Phasengrenze hat man nicht immer Erfolg. Dann beobachtet man auch nie eine Substanztrennung bei Mischungen, die glasig erstarren, oder zu sehr starker Unterkühlung neigen.

Besonders nachteilig ist für die Reinigung von größeren Mengen, daß man nur unter unverhältnismäßig großem apparativen Aufwand kontinuierlich arbeiten kann, d.h. unter steter Zugabe von Rohmaterial und laufender Abnahme von Fraktionen. Um größere Substanzmengen auf unbekannte, gelöste Verbindungen hin aufzuarbeiten oder ein Gemisch in die Komponenten aufzutrennen, wäre es noch am einfachsten, gleichzeitig mit mehreren Apparaturen fraktioniert zonenzuschmelzen, wobei am Ende des Fraktionierungsprozesses viele Apparaturen für kleinere Mengen benötigt werden. Dabei werden bei den kleinen Laufzeigen der Zonenschmelzrohre, insgesamt gesehen, die Trennzeiten unerträglich hoch.

Diese Nachteile braucht man nicht zu fürchten, wenn man ähnlich wie bei der Destillation nach dem Kolonnenprinzip in einem Kristallbrei entlang eines Temperaturgradienten Schmelze und Kristalle einander entgegenführt[19].

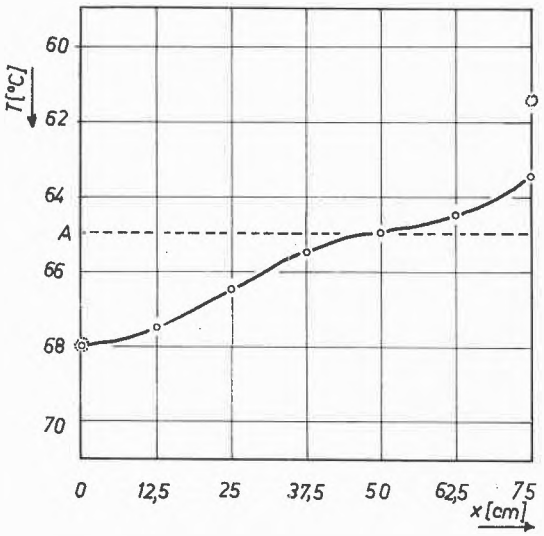



*Abb. 22.* Schmelzpunktsverlauf für kolonnenkristallisiertes Diphenyl in einer 75 cm langen Kolonne, nach dem Kolonnenkristallisieren

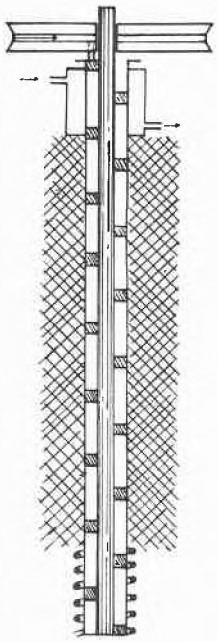


*Abb. 21.* Schemazeichnung einer Kristallisationskolonne mit Antriebsrad für die Spirale, Kühlung, Heizung und Isolierung

Dazu werden die aus der Flüssigkeit im kälteren Teil der vertikalen Kolonne entstandenen Kristalle in einem Ringspalt mittels einer Transportspirale durch die Schmelze nach unten gedrückt. Dadurch, daß oben gekühlt und unten geheizt wird (vgl. Abb. 21), wandern sie entlang eines Temperaturgradienten. Hat man die Kühl- und Heiztemperatur dem Stoffsystem angepaßt, so werden die Kristalle je nach ihrer Zusammensetzung auf ihrem Weg von den kalten in die heißeren Zonen früher oder später integral aufgeschmolzen. Infolge des mechanischen Transportes der Kristalle im geschlossenen Rohr strömt die Flüssigkeit den Kristallen stets entgegen, d.h. vom heißeren Kolonnenboden in den kälteren Kolonnenkopf, und zwar solange, bis an der entsprechend temperierten Stelle daraus sich wieder anders zusammengesetzte Kristalle abscheiden. Auch dieses Kristallisat wird sofort nach seiner Entstehung von der Transportspirale erfaßt und der Schmelze erneut entgegengeführt. Insgesamt gesehen, wandert also das Kristallisat unter Veränderung seiner Zusammensetzung

[19] H. SCHILDKNECHT und H. VETTER, *Angew. Chem. 73* (1961) 612.

immer mehr dem Kolonnenboden zu, wo es wieder aufgeschmolzen wird und die Substanz als Schmelze eine Richtungsumkehr erfährt. So kommt es, daß die niedriger schmelzenden Anteile einer Mischung sich im kälteren Kopf, die höher schmelzenden Anteile dagegen im heißeren Boden ansammeln. Der Kolonneninhalt zeigt also, von oben nach unten gesehen, einen steten Schmelzpunktsanstieg, wie das durch die Schmelzpunktskurven von Abb. 22 zum Ausdruck kommt. Die Schmelzpunkte wurden von Proben bestimmt, die man beim Ablassen der kolonnenkristallisierten Substanz entnahm.

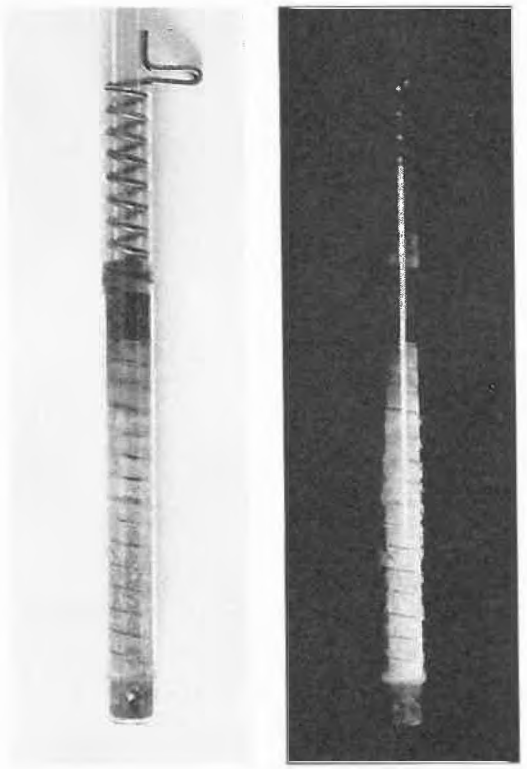


*Abb. 23.* Photographien eines Kolonnenkristallisates von Anthracen im Trennrohr mit Metallspirale. Links im Tageslicht und rechts im UV-Licht photographiert

Fast immer ist der Trenneffekt bereits beim bloßen Ansehen der Kolonnen zu erkennen. Die in Abb. 22 einander gegenübergestellten Bilder sind die Photographien einer einfachen Kristallisationskolonne mit Anthracen, links im gewöhnlichen Tageslicht, rechts im UV-Licht[20].

Eine Kolonne, mit der man kontinuierlich arbeiten kann, zeigen Abbildungen 24 und 25[21]. Sie besteht aus zwei Glasrohren. Das Innenrohr mit dem kleineren Durchmesser kann mit dem äußeren Rohr am Fuße desselben verschmolzen sein. Im Ringspalt zwischen den beiden Rohren bewegt sich die Metallspirale mit linsenförmigem Querschnitt. Sie ist mit einer Antriebswelle gekuppelt, die durch einen Schliffkonus luftdicht eingeführt wird. Wird beim Kolonnenkristallisieren kontinuierlich gefahren, so speist man die Kolonnen vom Vorratsgefäß $V$ aus durch die Zuführung $Z_1$, $Z_2$ oder $Z_3$, je nach Zusammensetzung des Ausgangsgemisches.

Die niedrigerschmelzenden Anteile einer Substanzmischung entnimmt man laufend dem oberen und die höherschmelzenden dem unteren Teil der Kolonne. Zur Veranschaulichung des Trenneffektes sind z. B. in Abb. 26 die Schmelzpunkte von stetig entnommenen Proben der höher- und tieferschmelzenden Fraktion zu einer Kurve verbunden worden.

Auch beim Kolonnenkristallisieren kommt man selten sofort zu einer reinen Fraktion. Man muß meist beide Fraktionen ($T$ = tieferschmelzende und $H$ = höher-

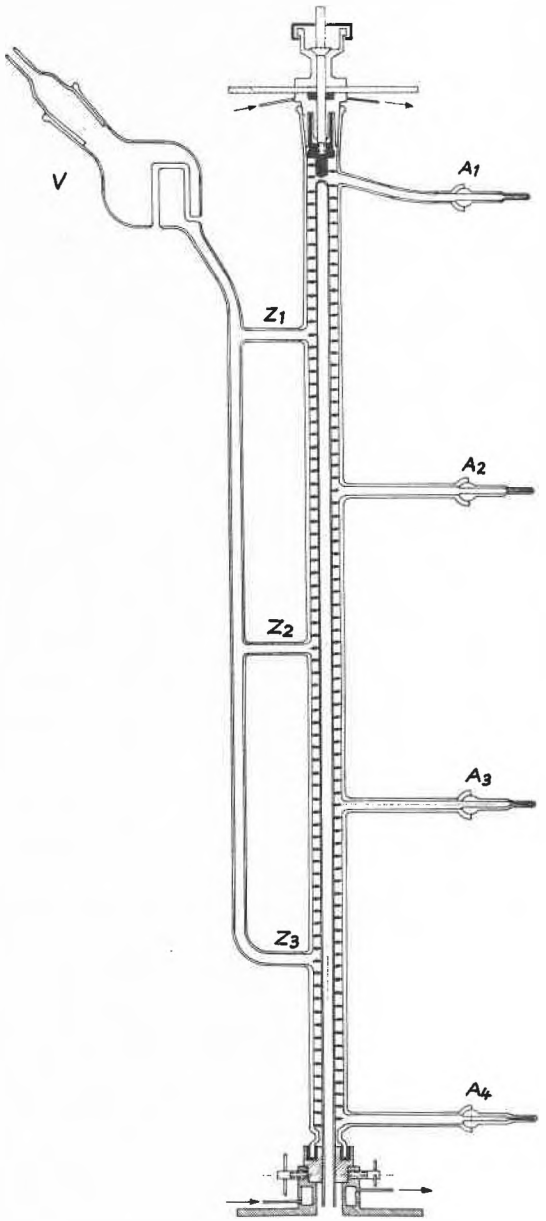



*Abb. 24.* Aufriß einer Kristallisationskolonne zum kontinuierlichen Kolonnenkristallisieren mit Vorratsgefäß, den Zuführungen $Z_1$, $Z_2$ und $Z_3$ und den Entnahmestellen $A_1$, $A_2$, $A_3$ und $A_4$ nach[21]

[20] H. Vetter, Dissertation, Erlangen 1960.
[21] H. Schildknecht und K. Maas, *Die Wärme 69* (1963) 121.

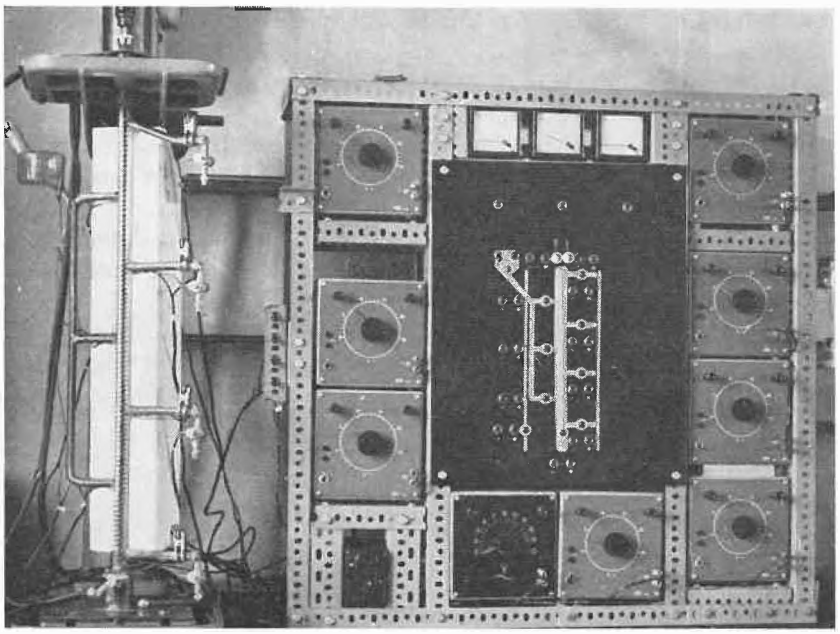


*Abb. 25*

Anordnung zum kontinuierlichen Kolonnenkristallisieren. Der zum Antrieb der Kolonne verwendete Motor einer Bohrmaschine ist nicht mehr zu sehen. Rechts im Bild das Fließschema und die Regeltransformatoren für die Heizkreise der Kolonne, der Zu- und Abführungen der Substanz; nach [21]

schmelzende) noch einmal kolonnenkristallisieren, wodurch man neue Fraktionen erhält: vgl. Abb. 27.

Wieweit die einzelnen Fraktionen durch erneutes Kolonnenkristallisieren weiter aufgetrennt werden können, läßt sich sehr leicht durch eine Zonenschmelzanalyse entscheiden. Ergeben sich Kurven wie die von Abb. 28 für das höherschmelzende Kristallisat, so erhält man erst durch fortlaufendes Kolonnenkristallisieren reine Stoffe.

Oft genügt auch schon eine einfache Schmelzpunktsbestimmung zur Beurteilung des erreichten und des noch zu erwartenden Trenneffekts. Schmilzt die Probe in einem Temperaturintervall, so bringt ein anschließendes Kolonnenkristallisieren sicher noch einmal eine weitere Aufspaltung in tiefer- und höherschmelzende Anteile.

Wie man aus Abb. 29 entnehmen kann (der Darstellung von Schmelzintervallen für ein Terphenylgemisch und dessen Fraktionen), entnimmt man der Kolonne die meisten Verunreinigungen am kalten Ende, wo sich eben die Eutektika angereichert haben. Entsprechend breit ist der Schmelzintervall dieser Proben. Die höherschmelzenden Fraktionen lassen sich dagegen sehr rein darstellen. Die Proben, die der Kolonne nach 2 bis 5 Stunden entnommen wurden, zeigen bereits einen wesentlich kleineren Schmelzintervall, bei einer beachtlichen Schmelzpunktserhöhung. Am höchsten lag natürlich der Schmelzpunkt des Endkristallisats nach dreimaligem

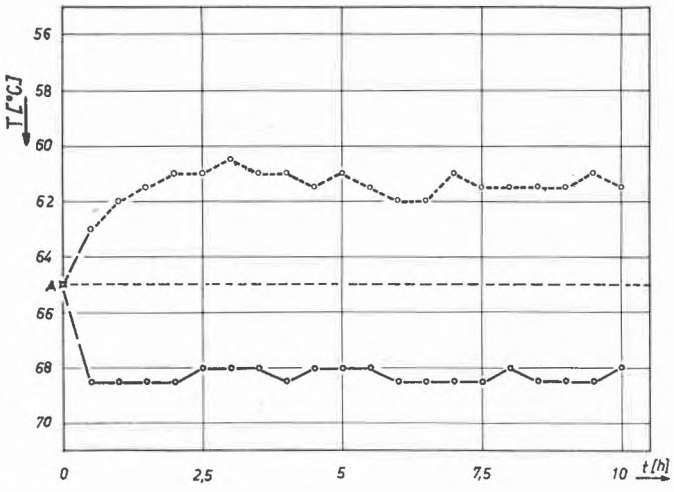



*Abb. 26.* Schmelzpunkt von Proben der höherschmelzenden Fraktion (———) und der tieferschmelzenden Fraktion (– – – –) eines Kolonnenkristallisats während 10 Stunden

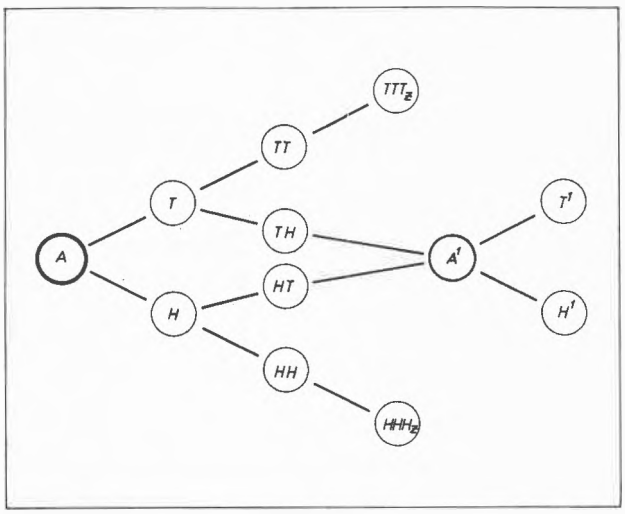



*Abb. 27.* Fraktionierschema beim kontinuierlichen Kolonnenkristallisieren. $A$ = Ausgangsmischung; $T$ = tieferschmelzende Fraktion; $H$ = höherschmelzende Fraktion; $TT$ = tieferschmelzende Fraktion des Kolonnenkristallisates der Fraktion $T$. $HH$ = höherschmelzende Fraktion des Kolonnenkristallisates von Fraktion $H$; $Z$ = zonengeschmolzen

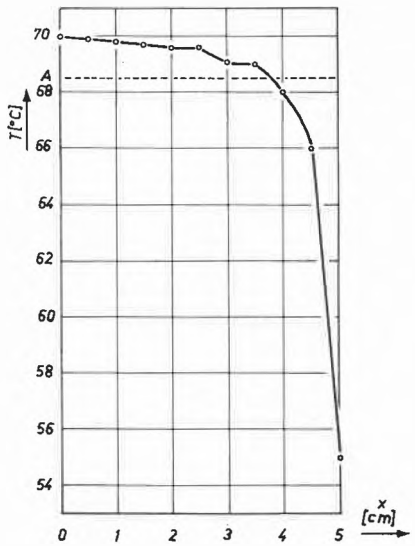



*Abb. 28.* Schmelzpunktskurve entlang eines Zonenschmelzlings des höherschmelzenden ersten Kolonnenkristallisats eines technischen Terphenylgemisches

Kolonnenkristallisieren *(HHH)* des zwischen 90 und 180 °C schmelzenden Ausgangsmaterials. Daß damit nahezu reines *p*-Terphenyl (Schmelzpunkt 215 °C) aus einem Isomerengemisch isoliert werden konnte, ergab die IR-spektroskopische Untersuchung nicht nur dieser Endfraktion, sondern auch der Zwischenfraktionen. Die quantitative Auswertung der Spektren, vor allem der intensiven Bande bei 11,92 $\mu$ für das *p*-Terphenyl, ergab die in Abb. 30 aufgeführten Prozentzahlen.

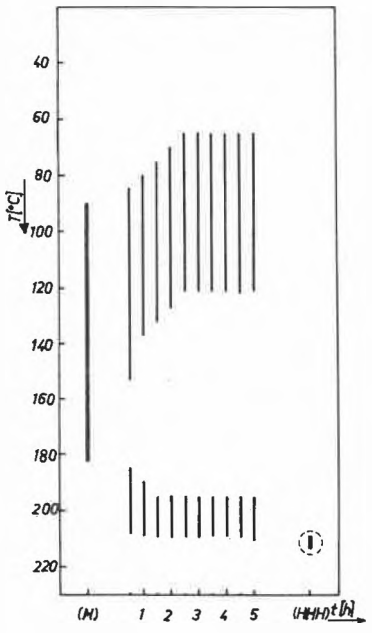



*Abb. 29.* Schmelzpunktsintervalle von Proben aus den Kopf- und Bodenfraktionen einer kontinuierlich verlaufenden Kolonnenkristallisation von einem Terphenylgemisch. *HHH* = dreimal die höherschmelzende Fraktion kolonnenkristallisiert. Stark ausgezogener Strich = Schmelzintervall des Ausgangsmaterials; nach [22]

[22] K. Maas, Dissertation, Erlangen 1963.

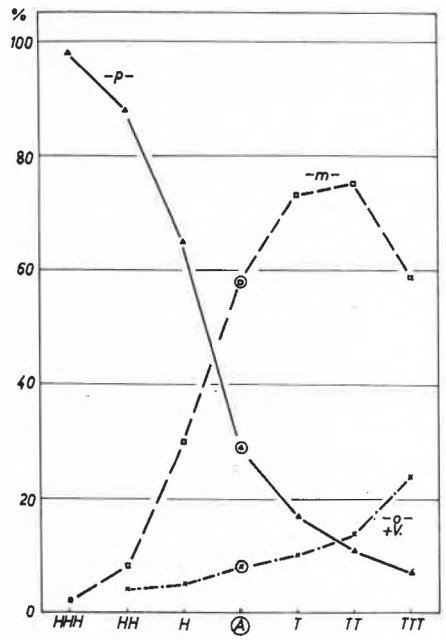



*Abb. 30.* Graphische Darstellung des Gehaltes von höher- *(H)* und tiefer- *(T)* schmelzenden Fraktionen bei ein- bis dreimaligem Kolonnenkristallisieren eines Isomerengemisches von Terphenyl. *A* = Ausgangsmaterial, *p* = *para*-Terphenyl, *o* = *o*-Terphenyl, *m* = *m*-Terphenyl, *V* = Verunreinigungen

Durch die graphische Darstellung der Abb. 30 wird deutlich, wie sich bereits beim einmaligen Kolonnenkristallisieren an dem unteren Ende der Kolonne eine mit *p*-Terphenyl angereicherte höherschmelzende Fraktion *H* entnehmen läßt. Die Anreicherung ist noch größer in der höherschmelzenden Fraktion der zweiten Kristallisation *(HH)* und nahezu 100prozentig bei der dritten *(HHH)* Kristallisation. Andererseits wurde eine Anreicherung von *m*-Terphenyl in den niedrigschmelzenden Fraktionen *T* und *TT* registriert; in der tieferschmelzenden Fraktion des zweiten Kolonnenkristallisates *(TT)* lag der Gehalt an *m*-Terphenyl bei 75 %.

Die eben angeführten Ergebnisse des Kolonnenkristallisierens von einem Terphenyl-Isomerengemisch sind vor allem interessant, weil die Abtrennung des *para*-Isomeren durch Destillation nicht leicht ist, denn bereits unterhalb des Siedepunktes setzt die Sublimation ein, womit der erforderliche Destillationsrücklauf nicht zustande kommt. Hingewiesen sei außerdem noch auf die große Energieersparnis des Kolonnenkristallisierens gegenüber der Destillation auf Grund der sehr unterschiedlichen Schmelz- und Verdampfungswärmen und der Siede- bzw. Schmelzpunkte.

Die beschriebenen Untersuchungen sind erst durch die große Unterstützung des Bundesministeriums für Atomkernenergie (jetzt Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft möglich gewesen. Ich bin hierfür diesen Institutionen sehr zu Dank verpflichtet sowie auch meinen ehemaligen Mitarbeitern, Dr. Gerd Renner, Dr. Walter Keess, Dr. Gerald Rauch, Dr. Hans Vetter, Dr. Ursula Hopf, Dr. Franz Schlegelmilch, Dr. Sigrid Rössler, Dr. Heinz Weis, Dr. Klaus Maas, Dr. Otto Volkert und Dipl. Chem. Walter Kraus.