

Zur Bedeutung des Zonenschmelzens in der präparativen Chemie*

Von A. GÄUMANN

Institut für technische Physik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Beinahe täglich stoßen wir in der Fachpresse auf Begriffe wie Transistor, Mikroverstärker, Kleinstgleichrichter, Sonnenbatterie, gedruckte Schaltung und Weltraumsonde. Wenn wir dabei bedenken, wie weitgehend die enorme Entwicklung mikroelektronischer Geräte von einem wirtschaftlichen, reproduzierbaren Höchstreinigungsverfahren – der Zonenreinigung – für die benötigten festen Halbleiter abhängt, dann ist es nicht zu ver-

wundern, daß diese in den vergangenen zehn Jahren immer wieder Gegenstand der Forschung gewesen ist. Heute dürfen sowohl die theoretischen Grundlagen wie auch die Leistungsfähigkeit der Zonenreinigung als weitgehend abgeklärt gelten.

Daß es sich bei praktisch all diesen Untersuchungen um eine zweckgerichtete Forschung handelt, geht eindeutig schon daraus hervor, daß als einziges Ziel die Höchstreinigung einer schon weitgehend vorgereinigten Substanz im Mittelpunkt der Arbeiten steht. Selbst die

* Eingegangen: 12. Juni 1964.

spärlichen Veröffentlichungen über die Zonenreinigung von Verbindungen behandeln meist Substanzen wie SiJ_4 , GaCl_3 und ähnliche, Stoffe also, die nach ihrer Reduktion ebenfalls zu den bekannten festen Halbleitern führen.

Es gilt nun abzuklären, welche zusätzlichen Möglichkeiten für die anorganische und organische präparative Chemie ein wiederholtes, gerichtetes Schmelzen und Erstarren einer Substanz bietet. Genauer, es soll eine Antwort auf die folgenden drei Fragen gesucht werden:

1. Welche grundsätzlichen Möglichkeiten bietet das Zonenschmelzen außer der Höchstreinigung einer Substanz?
2. Lassen sich die systemeigenen Seigerungsverhältnisse beeinflussen und steuern?
3. Welche Möglichkeiten ergeben sich aus der Kombination der spezifischen Eigenschaften salzartiger Verbindungen mit der Zonenreinigung?

A. Grundlagen

Die beim Phasenübergang flüssig/kristallin auftretenden Konzentrationsverschiebungen, die Seigerungserscheinungen, bilden die Grundlage der Reinigungseffekte durch Zonenschmelzen^{1, 2}. Sie bewirken, daß im allgemeinen der erstarrte Anteil einer mehrkomponentigen Schmelze eine andere Zusammensetzung aufweist als die flüssige Phase.

Diese Konzentrationsänderungen lassen sich aus den Zustandsdiagrammen der betreffenden Systeme ablesen. Das Verhältnis des Gehalts an unterschüssiger Komponente im erstarrten Anteil (C_x) zu ihrem Gehalt in der Schmelze (C_0) wird als Segregationskonstante (k_0) bezeichnet.

$$C_x = C_0 k_0 \text{ (Zustandsdiagramm).} \quad (\text{I})$$

Aus dem Zustandsdiagramm ergibt sich, daß Zuschläge, die den Schmelzpunkt erhöhen, zu Segregationskonstanten über 1 führen, solche, die eine Schmelzpunktsdepression bewirken, k_0 -Werte unter 1 bedingen.

Bei gerichteter Erstarrung, d.h. beim langsamen, einseitigen Hineinwachsen der Erstarrungsfront in die Schmelze, können die seigerungsbedingten Konzentrationsverschiebungen unter den folgenden vereinfachenden Annahmen berechnet werden^{3, 4}:

- a) Die Diffusion in fester Phase soll vernachlässigbar klein sein.
- b) In der flüssigen Phase soll jederzeit eine völlig homogene Verteilung an unterschüssiger Komponente vorliegen.
- c) Die Segregationskonstante sei konzentrationsunabhängig.

Die Konzentration an unterschüssiger Komponente (C_x) beträgt dann in der Distanz x , gemessen vom Erstarrungsausgangspunkt an:

$$C_x = C_0 k (1 - x/L)^{k-1} \text{ (gerichtete Erstarrung).} \quad (\text{II})$$

L bezeichnet die totale Länge des völlig erstarrten Barrens, C_0 die homogene Ausgangskonzentration und k die Segregationskonstante, die, abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, nur bei sehr langsamem Wachsen mit k_0 identisch wird.

Bei gerichteter Erstarrung gilt, daß sich Stoffe mit Segregationskonstanten über 1 in der kristallinen Phase anreichern, während umgekehrt solche mit k -Werten unter 1 erst gegen Ende der Erstarrung eingebaut werden.

Die Konzentrationsverschiebungen beim Phasenübergang flüssig/kristallin sind bei der gerichteten Erstarrung und bei der Zonenreinigung völlig identisch. Die einzige, ausschlaggebende Neuerung beim Zonenschmelzen besteht darin, daß nicht die gesamte Stoffmenge erschmolzen und einseitig erstarrt wird, sondern daß nur eine schmale, synchron mit der Erstarrungsfront wandernde Zone flüssig gehalten wird. Dadurch bleibt die bei einem Zonendurchgang erzielte Konzentrationsverschiebung eingefroren und kann durch die folgenden, gleichsinnig bewegten Zonen weiter verstärkt werden. In dieser Wiederholbarkeit der Seigerung ist sowohl die extreme Steigerung der Reinheit des Stoffes wie auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens begründet.

Unter denselben vereinfachenden Voraussetzungen wie bei der gerichteten Erstarrung, lassen sich auch bei der Zonenreinigung die Konzentrationsverschiebungen nach dem Durchgang der ersten Zone mathematisch erfassen. An Stelle der gesamten Barrenlänge (L) tritt nun die Zonenbreite (b), und es muß berücksichtigt werden, daß eine der erstarrten Stoffmenge äquivalente Stoffmenge der Ausgangskonzentration (C_0) neu erschmolzen wird (Ausnahme: letzte Zonenbreite). Der Gehalt an Zuschlag (C_x) an irgend einer Stelle des Barrens (x) ergibt sich zu:

$$C_x = C_0 [1 - (1 - k)e^{-kx/b}] \text{ (Zonenreinigung).} \quad (\text{III})$$

Liegt der Wert der Segregationskonstanten über 1, wandert die unterschüssige Komponente gegen die Zonenrichtung ist k kleiner als 1, findet eine Steigerung parallel zur Zonenbewegung statt.

Allen drei Seigerungsbeziehungen gemeinsam ist die Tatsache, daß außer den experimentell vorgegebenen Größen, wie C_0 , L , b , x , allein die Segregationskonstante die Verteilungsverhältnisse beherrscht. Ihre Bestimmung gehört daher unzweifelhaft zum Problemkreis der Zonenreinigung.

Die geschilderten Gesetzmäßigkeiten sind an metallischen Mehrstoffsystemen immer wieder bestätigt worden. Sie behalten auch bei der Zonenreinigung anorganischer oder organischer Verbindungen ihre volle Gültig-

¹ H. M. SCHOEN, *New Chemical Engineering Separation Techniques*, New York 1962.

² G. W. PFANN, *Zone Melting*, New York 1958.

³ E. SCHEUER, *Z. Met. kde.* 23 (1931) 237.

⁴ R. A. MCFEE, *J. Chem. Physics* 15 (1947) 856.

keit. Es müssen jedoch, wie das vorliegende Versuchsmaterial zeigt, drei bei metallischen Elementen im allgemeinen erfüllte Zusatzbedingungen berücksichtigt werden.

- Die Substanzen müssen ein mehrmaliges Schmelzen und Erstarren ohne Zersetzung aushalten können.
- Der Dampfdruck der Komponenten soll bei der Zonentemperatur vernachlässigbar klein sein.
- Die Stoffe müssen eine genügende Kristallisationsfähigkeit aufweisen.

Sind diese Bedingungen erfüllt, dürfte die Präparation reiner Verbindungen durch Zonenreinigung und die theoretische Behandlung der dabei auftretenden Seigerungserscheinungen keine besonderen Schwierigkeiten bieten.

B. Segregationskonstante und Vorschub

Aus dem Zusammenhang zwischen Zustandsdiagramm, gerichteter Erstarrung und Zonenreinigung ergeben sich die drei wichtigsten Bestimmungsmöglichkeiten der Segregationskonstanten.

Im allgemeinen interessieren bei der Zonenreinigung nur kleine Fremdstoffgehalte, also nur die Randgebiete der Zustandsdiagramme, und die zur theoretischen Behandlung vorausgesetzte Konzentrationsunabhängigkeit der Segregationskonstanten darf nur in einem kleinen Konzentrationsintervall als erfüllt betrachtet werden. Dies führt nicht nur zu einer Verminderung der benötigten Meßpunkte, sondern auch zu einer Vereinfachung der maßgebenden Zustandsverhältnisse. Wohl jedes Salzpaaar weist eine kleine gegenseitige Löslichkeit auf, und das betrachtete Zustandsgebiet zeigt daher meist nur die Erscheinungen, wie sie bei völliger Mischbarkeit über den ganzen Konzentrationsbereich auftreten würden.

Die Bestimmung der Segregationskonstanten durch gerichtete Erstarrung setzt ein genaues, leistungsfähiges Analyseverfahren voraus, da die erzielten Verteilungsverhältnisse durch fraktionierte Analyse über der Barrenlänge bestimmt werden müssen. Die Ergebnisse entsprechen jedoch weitgehend den Werten, wie sie bei der Zonenreinigung erwartet werden können. Hier wie dort kann die durch den mechanischen Vorschub erzwungene Erstarrungsgeschwindigkeit die Seigerungsverhältnisse wesentlich beeinflussen.

Zonenreinigungsversuche ermöglichen nach dem Durchgang der ersten Zone, gestützt auf die analytisch bestimmte Verteilung der Zusatzkomponente, die Bestimmung der Segregationskonstanten. An Stelle einer homogenen Ausgangsprobe läßt sich dazu vorteilhaft ein Barren der reinsten Hauptsatzsubstanz verwenden, dessen erste Zonenbreite durch ein Stück mit definierter Konzentration an Zusatzkomponente ersetzt ist. Die Vorteile dieses Vorgehens liegen in der bedeutend einfacheren Versuchsauswertung, dem Wegfall der sehr zeitraubenden Homogenisierung und in der Beschränkung der analytischen Konzentrationsbestimmung auf die erste Barrenhälfte.

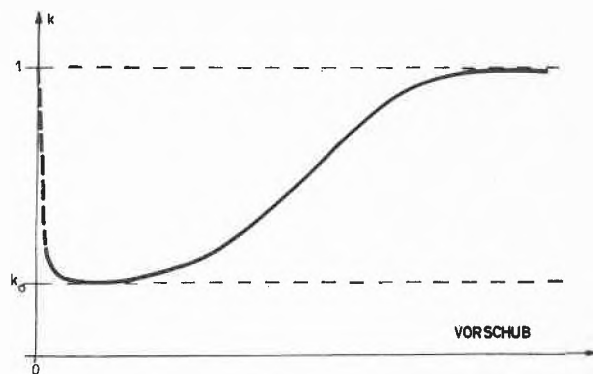


Abb. 1. Abhängigkeit der Segregationskonstanten von der Vorschubgeschwindigkeit

Es wurde schon erwähnt, daß die aus den T/C -Diagrammen abgeleiteten Segregationskonstanten (k_0) Gleichgewichtsgrößen sind und im allgemeinen nicht mit den entsprechenden Seigerungswerten der gerichteten Erstarrung oder der Zonenreinigung übereinstimmen. Aus den Erstarrungsbedingungen binärer Systeme läßt sich herleiten, daß ein zu schnelles Abkühlen – im Extremfall ein Abschrecken – der flüssigen Phase keine Seigerung ermöglicht. Auch eine zu langsame Erstarrung müßte, der nun merklichen Diffusion in fester Phase wegen, im Extremfall zum vollen Konzentrationsausgleich führen und jede Seigerung verunmöglichen. Ganz allgemein muß sich daher eine $k/\text{Vorschub}$ -Kurve der folgenden Art ergeben (Abb. 1).

Bei den praktisch benützten Vorschubgeschwindigkeiten von einigen mm bis zu einigen cm/h wird eine Verschlechterung der Segregationswerte durch Rückdiffusion in fester Phase kaum bemerkbar sein. Die Abweichungen werden vielmehr dadurch bedingt, daß die Homogenisierung der flüssigen Phase nicht mehr möglich ist (Grundbedingung b), das Gleichgewicht flüssig/kristallin also gestört wird. Der Stau an Zusatzkomponente vor der Erstarrungsfront führt zu einem erhöhten Einbau im Erstarrten.

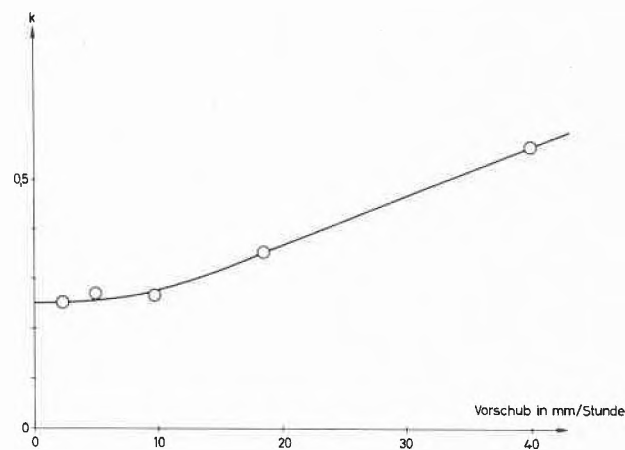


Abb. 2. Seigerung von NaNO_3 in KNO_3 in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit

Am System Kaliumnitrat mit 1‰ Natriumnitrat als Zuschlag wurden bei systematischer Veränderung der Vorschubgeschwindigkeit zwischen 2 und 40 mm/h experimentell die Werte der Abb.2 gefunden⁵.

Eine einfache mathematische Beziehung zwischen Segregationskonstante und Vorschub existiert nicht, und die zulässigen Grenzwerte dieser wichtigen Größe müssen daher experimentell bestimmt werden. Als Richtlinie scheint sich aus dem vorliegenden Versuchsmaterial abzuzeichnen, daß eine Parallele zwischen Struktur der erstarrten Phase und Geschwindigkeitsempfindlichkeit der Seigerung besteht. Niedrigsymmetrische, offene Gitter bedingen schlechtere Seigerung und langsameren Vorschub.

Die knappe Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen zeigt, daß zur Beurteilung der Seigerungseffekte beim Zonenreinigen der Wert der Segregationskonstanten bekannt sein muß. Ihre Bestimmung aus dem T/C-Diagramm, der gerichteten Erstarrung und der Zonenreinigung ist die Hauptaufgabe bei grundlegenden Untersuchungen über Zonenschmelzen. Langdauernde, mathematisch schwer zugängliche Messungen über mehrere Zonen sind dabei unnötig und dienen nur der Bestätigung oder der Verstärkung der aus den Grundgrößen hergeleiteten Effekte.

C. Trennung und Anreicherung

Das erste in der Einleitung aufgeworfene Problem, die Frage nach weiteren Möglichkeiten der Zonenreinigung in der präparativen Chemie, läßt sich anhand einer Arbeit über die Zonenreinigung von Silberchlorid diskutieren⁶.

Die Photoeigenschaften von Silberhalogeniden werden durch spurenhafte Verunreinigungen von Eisen, Kupfer u. a. stark verändert. Chemische Methoden ermöglichen nur bei großem Zeit- und Materialaufwand eine genügende Entfernung dieser Begleiter. Durch Zonenreinigung lassen sich dagegen sehr reine Silberhalogenide herstellen.

Abb.3 zeigt die Verteilung der Verunreinigungen über der Barrenlänge nach 70 Zonen (Ausgangskonzentration etwa 5 p. p. m.). Für Eisen, Kupfer und Blei betragen die Segregationskonstanten etwa 0,5, was zur Anreicherung dieser Metalle am Barrenende führt. Für Nickel dagegen wurde ein k -Wert von 1,4 gemessen, und es sammelt sich dementsprechend am Barrenkopf. Bei der üblichen Auswertung derartiger Messungen bedeutet dies, daß der Barrenmittelteil herausgeschnitten und als Reinstoff für die vorgesehenen Messungen verwendet wird.

Betrachten wir jedoch nicht die Hauptkomponente, sondern die verschiedenen Verteilungsverhältnisse der einzelnen Verunreinigungen, dann wird augenscheinlich, daß die Zonenreinigung nicht nur zur Höchstreinigung der Hauptkomponente, sondern auch zur Trennung der Zusatzkomponenten eingesetzt werden kann. Der Zonen-

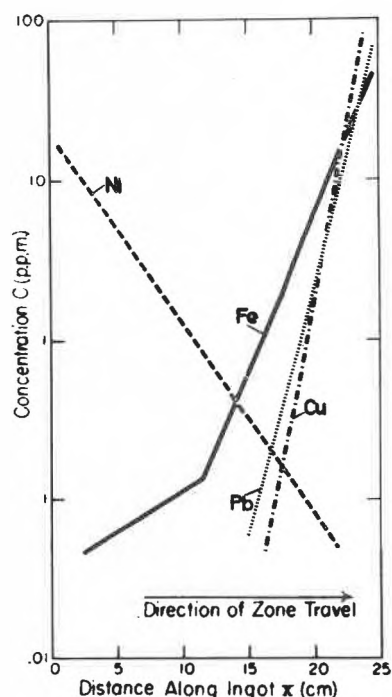


Abb.3. Verteilung von Ni, Cu, Fe, Pb in Silberchlorid nach 70 Zonen

reinigung eröffnet sich damit eine zweite Möglichkeit: sie kann als *selektives Trennverfahren* eingesetzt werden. Die möglichen Trenneffekte lassen sich aus den Seigerungswerten der einzelnen Komponente in der inerten Mutter-schmelze abschätzen.

Die Aufspaltung einer homogenen Ausgangsprobe bei konstanter Totalmenge in einzelne Komponenten bedingt naturgemäß eine Anreicherung der verschiedenen Bestandteile in den entsprechenden Barrenabschnitten. Darin liegt eine weitere, bei der Präparation seltener Stoffe und bei der Spurenanalyse wichtige Möglichkeit der Zonenreinigung: ihr Einsatz als *spezifische Spurenanreicherungsmethode*.

Unter der Voraussetzung konzentrationsunabhängiger, konstanter Seigerungsverhältnisse in einem bestimmten System lassen sich aus der Analyse des angereicherten Barrenabschnittes Rückschlüsse auf den Gehalt an Spurenbegleiter im verarmten Probestück ziehen. Damit werden halbquantitative Angaben über Fremdstoffgehalte unter der analytischen Erfassungsgrenze möglich.

In Beantwortung der ersten Frage läßt sich feststellen, daß die Zonenreinigung nicht nur ein hervorragendes Höchstreinigungsverfahren ist, sondern sich auch vorteilhaft als spezifisches Trenn- und Anreicherungsverfahren einsetzen läßt. Diese beiden wenig beachteten Möglichkeiten dürften der Zonenreinigung in der anorganisch und organisch präparativen Chemie, bei der Isolation seltener Elemente, bei der Spurenanalyse und bei der Untersuchung und Auftrennung von Naturstoffen ein breites Anwendungsfeld öffnen.

⁵ P. SUE, C. R. Acad. Sci. 244 (1957) 1212.

⁶ F. MOSER, J. Appl. Physics 32 (1961) 48.

D. Chemische Beeinflussung der Seigerung

Ionenverbindungen liegen in flüssiger Phase weitgehend dissoziiert vor. Bei der Erstarrung scheidet sich die durch die Zustandsverhältnisse und die thermischen Eigenschaften begünstigste Ionenkombination aus. Es muß daher durch chemische Reaktionen in der flüssigen Zone oder durch entsprechende Zusätze möglich sein, die Erstarrungsverhältnisse und dadurch die Seigerung zu beeinflussen.

Werden z. B. zwei Salze mit identischem Kation, aber verschiedenem Anion zonengereinigt, läßt sich analytisch eine reine «Anionenwanderung» feststellen. Umgekehrt ergibt die Zonenreinigung von Stoffmischungen mit identischem Anion und verschiedenem Kation eine reine «Kationenwanderung». Diese für salzartige Verbindungen typische Erscheinung zeigen Messungen mit Kaliumnitrat als Hauptkomponente und Zuschlägen von Kaliumphosphat oder Kaliumsulfat (Abb. 4).

Auffallend sind die großen Unterschiede der Anionenverschiebung und deren ausgezeichnete Seigerungswerte. Entsprechende Versuche zur Kationenwanderung zeigen wesentlich kleinere Unterschiede und schlechtere Seigerungsverhältnisse (Natriumnitratkurve in Abb. 4).

Der starke Anioneneffekt bedeutet jedoch, daß durch Zonenreinigung schwer abtrennbare Kationen durch geeignete Zuschläge, d. h. durch Substanzen mit demselben Kation wie die Hauptkomponente, aber verschiedenem Anion, weggebracht werden können. Maßgebend sind dabei die Phasenverhältnisse der Hauptkomponente mit den verschiedenen Anionenkombinationen der Fremdkomponente.

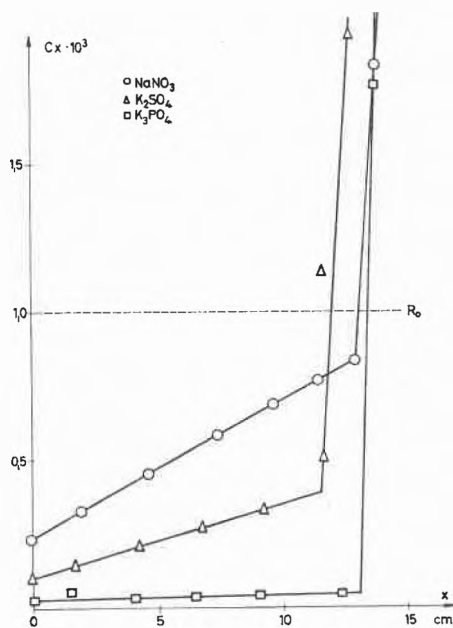


Abb. 4. Anionenseigerung in KNO_3 nach PAULY⁷

⁷ J. PAULY, C.R. Acad. Sci. 244 (1957) 1505.

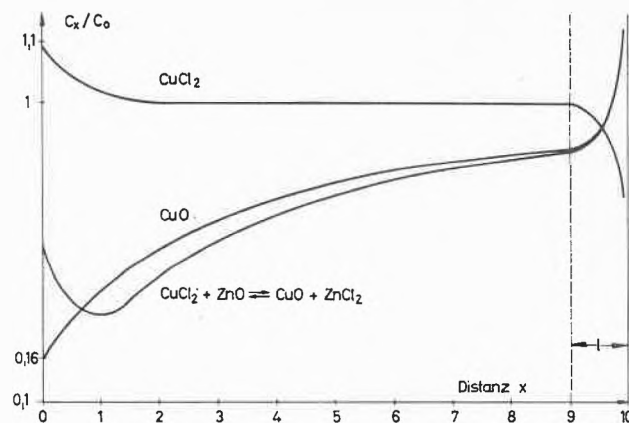


Abb. 5. Beeinflussung der Seigerung durch Schmelzzuschläge

In Abb. 5 sind die Verteilungsverhältnisse von Kupfer in Zinkchlorid als Hauptkomponente für Kupfer-II-chlorid und Kupfer-II-oxyd nach dem Durchgang einer Zone dargestellt. Die unterste Kurve zeigt die analytisch bestimmte Konzentrationsverteilung an Cu^{++} im System $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ mit einem der Kupfermenge entsprechenden Zusatz an Zinkoxyd. Die Verteilungsverhältnisse beweisen eindeutig, daß sich bei der Erstarrung das gut seigernde Kupferoxyd ausscheidet, daß also durch chemische Wechselwirkung das maßgebende System und damit die Seigerung beeinflusst wird.

Eine zweite Möglichkeit zur chemischen Veränderung des Systems während der Zonenreinigung ergibt sich aus Umsetzungen zwischen der geschmolzenen Mischung und der Gasphase.

Kupfer-II-chlorid und Kupfer-I-chlorid zeigen in Zinkchlorid unterschiedliche Seigerung (Abb. 6). Redoxreak-

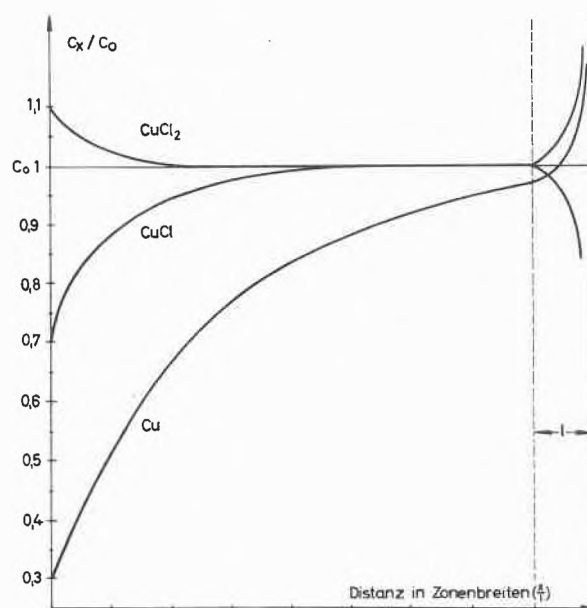


Abb. 6. Beeinflussung der Seigerung durch Reaktion mit der Gasphase

tionen mit der Gasatmosphäre müssen also eine Steuerung der Trennverhältnisse erlauben. Versuche mit Wasserstoff führten wie erwartet zur Reduktion beider Kupfersalze zu metallischem Kupfer in der flüssigen Zone. Die Löslichkeit von Kupfer wird bei einem Gehalt von 1‰ Kupfersalz schon in der flüssigen Phase überschritten, und die «echte Seigerung» wird durch ein mechanisches Wegschieben feinsten Kupferpartikel durch die Wachstumsfront noch verstärkt.

In Beantwortung der zweiten Frage läßt sich feststellen: Durch Reaktionen mit der Atmosphäre oder mit Zuschlägen können die Seigerungsverhältnisse beeinflußt und bewußt gesteuert werden. Die Beurteilung derartiger Effekte setzt die genauen Kenntnisse aller beteiligten Zustandsdiagramme voraus; ein weiterer Hinweis darauf, wie eng die T/C -Verhältnisse mit der Zonenreinigung verknüpft sind.

E. Elektrochemie

Die dritte Frage gilt denjenigen Effekten, die sich bei der Zonenreinigung aus spezifischen Eigenschaften der Salze ergeben, mit Metallen also nicht möglich sind. Geschmolzene und feste Verbindungen zeigen z.B. ganz andere elektrische Eigenschaften als Metalle. Salzartige Substanzen sind zudem feste Isolatoren, flüssig ausgezeichnete Ionenleiter. Bei der Zonenreinigung derartiger Stoffe müssen sich daher die Erfahrungen und Erkenntnisse der Elektrochemie geschmolzener Salze mit der Zonenreinigung kombinieren lassen.

Eine längs durch das Zonenreinigungsschiffchen gespannte Meßelektrode zeigt jederzeit den Gehalt an potentialbestimmendem Ion in der flüssigen Zone an, während der wiedererstartete und der noch nicht erschmolzene Anteil der Probe als Isolatoren die Messung nicht beeinflussen. Als Bezugselektrode läßt sich ein zweiter, auf das Hauptkation oder das gemeinsame Anion ansprechender Draht eingießen oder in vielen Fällen direkt ein Schiffchen aus Graphit verwenden.

Eine derartige Anordnung erlaubt durch Potentialmessung die Seigerungsvorgänge während der Zonenreinigung laufend zu verfolgen – eine Möglichkeit, die bei metallischen Leitern nicht denkbar ist.

Neben reinen Potentialmessungen können auch die Möglichkeiten der Schmelzelektrolyse eingesetzt werden. Mit geeigneten Elektroden lassen sich in der flüssigen Zone elektrochemische Reduktionen bis zur galvanischen Abscheidung der Zusatzkomponente als Metall durchführen. Lösliche Anoden dagegen ermöglichen eine bestimmte, programmierbare Dotierung der reinen Hauptkomponente mit Anodenmetallion. Derartige Oxydationen und Reduktionen während des Zonenschmelzens führen zur Veränderung des Systems und damit zu neuen

Seigerungsverhältnissen, wie dies im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde. Wichtig sind diese elektrochemischen Reaktionen vor allem bei der Herstellung homogener Ausgangsmischungen mit sehr kleinen, genau bekannten Gehalten an Zusatzkomponente.

Die Ausnützung der elektrochemischen Eigenschaften von Salzen beim Zonenschmelzen erlaubt es also primär, coulometrisch bestimmte Zusatzelemente in gewünschter Konzentration und Verteilung einzubringen und anschließend deren Seigerung durch Potentialmessungen laufend zu verfolgen. Welche Bedeutung wissenschaftlich und technisch der elektrochemischen Beeinflussung der Seigerung und der Dotierung zukommt und welche Rückschlüsse sich aus der laufenden Messung der Seigerungsvorgänge ergeben, läßt sich bei dem spärlichen vorliegenden Tatsachenmaterial heute wohl kaum sagen.

In Beantwortung der dritten Frage kann gesagt werden, daß sich aus den spezifischen Eigenschaften von Salzen – z. B. aus ihren elektrochemischen Eigenschaften – in Kombination mit der Zonenreinigung neue, interessante Meß- und Reaktionsmöglichkeiten ergeben.

Das Bedürfnis nach reinsten, kristallographisch einwandfreien Stoffen hat der anorganisch-präparativen Chemie zu einer kaum erwarteten Wiedergeburt verholfen. Unter all den neuen Hochreinigungsverfahren hat wohl keine Methode derartige Erfolge aufzuweisen wie die Zonenreinigung.

Wird jedoch Zonenschmelzen nur als bewährte Möglichkeit zur Herstellung reiner Substanzen betrachtet, so bietet seine Anwendung auf Verbindungen außer der Erweiterung unserer Kenntnisse über Salzsysteme und deren Seigerungsverhalten wenig Neues.

Stellt man jedoch das verschiedene Verhalten verschiedener Zusatzkomponenten in derselben Hauptkomponente in den Mittelpunkt der Betrachtungen, erweist sich die Zonenreinigung als hochspezifisches Trenn- und Anreicherungsverfahren, dessen Einsatz in der präparativen und analytischen Chemie vermehrte Aufmerksamkeit verdient. Die Trenneffekte können dabei durch Reaktionen mit Schutzgas, Zuschlägen oder durch elektrochemische Umsetzungen in weiten Grenzen verändert und gesteuert werden.

Der einfache Phasenwechsel flüssig/kristallin wird zum Ausgangspunkt eines vielseitigen, verästelten Arbeitsgebiets, das neben einer reichen Fülle wissenschaftlicher Erkenntnisse sicher auch zu interessanten technischen Anwendungen führen wird.

Die vorliegende Arbeit, und der Bau der benötigten Versuchsanlagen wurde uns durch Mittel der Stiftung Seltene Metalle, des Instituts für technische Physik der ETH und des Schweizerischen Nationalfonds ermöglicht.