

有机化合物的区域熔融

上海市科学技术编译馆

內 容 簡 介

“区域熔融”是重要的化工新技术之一。这一新技术原来主要用于半导体和超純金属的制备,最近几年来才逐步应用于有机化合物的提純,包括有机基准試剂、药物标准、有机半导体、单晶等的制备以及高分子化合物的分子量分級与单体的提純等等方面。

本书介紹有关有机化合物区域熔融的文章共九篇,包括:文献綜述一篇,全面地評述了有关理論和应用技术,并提出了作者自己的經驗和見解,对我国有机化学工作者頗有参考价值。此外,还介紹了有机化合物区域熔融装置的文章两篇,討論分析方法的論文一篇,关于区域熔炼法在有机化合物提純上的应用的論文一篇,关于高分子化合物分子量分級和单体提純的論文共四篇。这些論文,对于推广和应用这项新技术会有不少启发作用。

目 录

1. 有机化合物的区域熔融.....William R. Wilcox 等..... 1
2. 用区域熔融法进行有机化合物提纯的装置
.....E. F. G. Herington 等.....70
3. 精制有机物质用的区域熔融自动装置
..... A. Deluzarche 等.....75
4. 某些有机化合物的区域熔融和差示热分析
..... Michael J. Joncich 等.....79
5. 用区域提纯法精制有机化合物... Edwin A. Wynne 等.....88
6. 高聚物的区熔分级..... Joseph D. Loconti 等.....95
7. 区域熔融法精制有机单体..... A. Г. АНИКИН 等.....105
8. 区域熔融法精制甲基丙烯酸甲酯..... A. Г. АНИКИН 等.....115
9. 甲基丙烯酸甲酯的区域熔融..... A. Г. АНИКИН 等.....118

1. 有机化合物的区域熔融

Zone Melting of Organic Compounds

William R. Wilcox, Robert Friedenberg, Nathan Back

一、引言

本文目的在于对有关有机化合物的区域熔融的大量的实验和理论文献进行综合评述。区域熔融在有机化合物提纯方面的应用还是最近几年来的事,因此,涉及的文献将包括这一时期来的全部材料。在这一短短的时期里,区域熔融已经在实验上和理论上打开了广阔的前景。不过,在一定时间内,这一方法对有机化学发展的影响,可能还不会被人们所充分认识。这方面文献的迅速增加表明对这一新方法的兴趣和应用愈来愈多。这一篇文献综述将说明:区域熔融法在有机化合物上的应用,已经对研究有机物性质的人们产生了一定的影响。举例来说,目前关于区域熔融法的研究工作就比较集中于关于有机化合物物理性质的若干理论问题,以及关于超纯物质的新用途问题等等。

区域熔融以及有关技术基本上是属于分级过程的类型。虽然,它的主要目的是在于提纯,但是研究的范围却要比这广泛得多。通过理论上的探讨,关于典型金属体系和有机体系的行为的基本区别已经有所发现。然而这些发现还仅仅是处于实验研究的开始阶段。区域熔融法在金属方面应用的结果,则已经促使药品、基准试剂、有机半导体、单晶物质等等的超纯提炼获得成功。从广义说来,这些分级技术有可能用来使微量杂质得到浓缩而便于检定,使各个异构体得到分离,使高聚物分成为不同分子量的组分,以及使酶及其他热敏感性生物物质得到提纯。这篇文章中将有一节专门讨论超纯有机物质的重要性以便推动人们进一步努力设法获得这一类超纯物质。

虽然本文中将有专门的一节论及超纯提炼问题,而且是区域熔融法迄今为止的主要研究对象,但是,区域熔融法的重要性却在于它作为一个分级过程,具有更为广泛的用途。这类技术的优点和特点,将在述及它的应用的一节里着重予以说明。

正如在许多科学领域里一样,实验研究使有机化合物区域熔融的理论取

得了进展。但是值得指出：目前区域熔融法的理論发展，已經在某些方面超过了实验工作，从而提出了新的实验方向。这一篇文献綜述，将特別注意論述关于这些方面的問題。举例來說，这里指出，为了达到“理想热力学平衡状态”，必須創制一些新的实验装置。同时还指出，最近发展起来的关于区域熔融的方程式必須通过实验工作予以验证。

反之，也还有许多有关区域熔融法的新技术需要从理論上来进行分析。它們与这一方法的关系决不应该把下面这一事实隐蔽过去，即它們包括了許多难得涉及的新的参数。区域沉淀是超純提炼和热敏性有机化合物的分离的一种特別适用的方法。关于这种綜合性方法的理論研究还不过是刚刚开始。

已經有一些文献对区域熔融法作为超純提炼技术，具有优于其他方法的特点进行了綜合評述。評述中指出区域熔融法的特点在于它的：(1) 通用性；(2) 灵敏性；(3) 含杂情况；(4) 效率；(5) 理論基础。区域熔融法的突出优点是被提純的化合物与其他別的溶剂或化学品之間不会有任何接触。区域熔融和有关的技术，可以看成是制备超純有机物质的最通用和最有效的途徑。

这里強調指出，区域熔融和有关的技术，除了提純以外，还有更广泛的应用范围。从原則上說，区域熔融是跟蒸馏操作一样的通用的分离技术。例如，它可以用来分离多組分混合物，尽管这一方法还不曾普遍应用。它的重要用途包括：共沸混合物的分离、因热敏性过高而不宜分餾的混合物的分离、純单晶的生成等等。最近，关于区域熔融工业規模的方法和設備已經大量出現。

二、理 論

1. 定 义

对于化学家來說，混合物中各組分在相变化中的重分布現象，是一个众所周知的問題。一个經典式的例子是将盛有水和盐的溶液的玻璃杯放在干冰浴中。当溶液的外层接近凝固温度时，在玻璃杯內层形成的純冰晶体緩慢地向中心长成，而在其余的水分中的盐分則愈来愈濃縮。溶解的盐分的活动和純冰的凝出，曾經作为一个例証用來說明好多有关提純过程的共通的“分凝”現象。在这一情况下，这一过程通常称为“定向冷凝”或“逐步冷凝”（見图1）。因此，可以这样来下定义：“分凝”是混合物中的一个組分或几个組分在相变化过程中发生于界面的重分布現象。“定向冷凝”不过是利用整个溶液的緩慢冷



图1 定向冷凝或逐步冷凝

凝,而“区域冷凝”则是利用冷凝物料中比较狭窄的溶液区域(见图2),这一区域缓慢地通过它的全部长度移动。杂质的重分布发生于处于凝固过程中的界面,而处于熔融过程中的界面则使熔融区域的液体不断增加。如果在室温情况下,进料是一种固体物质,并且使用一个加热装置使之形成液体或熔融区域,这一过程就是通常所谓“区域熔融”(见图2)。“区域熔融”还常常用来作为“区域冷凝”以及其他紧密联系的过程的通称。对固体物质来说,“定向冷凝”还可以叫做“定向固化”。

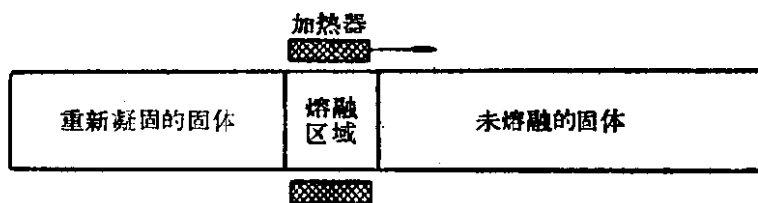


图2 区域熔融(液体的区域冷凝)

蒲凡 (Pfann)^[171] 当时用区域熔融法对锗和其他半导体物质进行超纯提炼时曾经提出过“有杂质的多组分体”这一术语。因此,从历史发展来说,这一过程的术语是起源于溶液化学,并且是以杂质作为组分或溶质为其特点的。

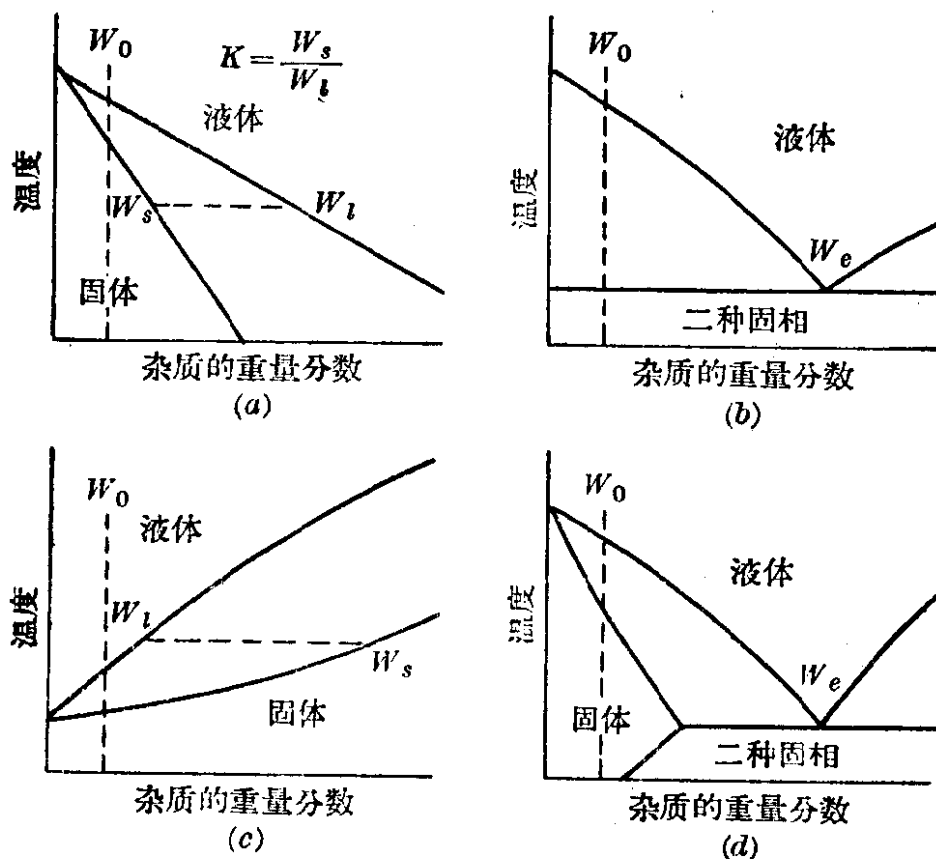


图3 典型的二元固-液平衡相行为

- (a) 具有恒定分布系数 K 的固溶体; (b) 简单的共晶体系;
(c) 具有可变分布系数的固溶体; (d) 具有低共熔点的部分固溶体

因此,冷凝界面上的分凝現象常常被描述为液相和固相中的杂质(溶质)的溶解度差。如果当界面移入液态溶化物时有一部分杂质留在固相之中,就产生了“分凝系数”或“分布系数”(见图 3a)。这一系数把在固体中的溶质的浓度与在界面上的液体的浓度联系起来。

布倫尼(Bruni)于1901年^[36]提出的“固溶体”概念,合乎邏輯地被用来作为这样一个定义的基础。

虽然这一术语已經被广泛采用,而且在許多方面証明是适用的^[81],但是不分青紅皂白地濫用“固溶体”这一术语是会引起混乱的,这一情况在关于分凝現象的各种探討性研究的叙述中,可以明显地看出。用“组分”这一术语来代替“溶质”,并且从分布过程來說明而不从溶解度过程來說明,可以最終地达到一个更明确的說法,便于解釋杂质是如何于有机化合物的冷凝界面分凝的。为了弄懂区域熔融过程中的分凝現象,首先要考虑到通过相图描述出来的主要组分及其杂质的行为;其次要考虑到实现区域熔融的条件;这两方面都是十分重要的。

2. 相 图

自从华爱脫(White)于1920年进行他的經典研究以来^[269],关于相图的理論原則,变化并不太大。芬特萊(Findlay)对此作了很好的总结^[69],根据他的归納,相图有两个基本类型,即:用来描述共晶混合物的(见图 3b)和与“固溶体”有关的(见图 3a, c)。几乎所有的二元有机体系都属于简单共晶体类型。所有其他的相图,都可以如图 3d 所示的那样作为这两种类型的变型或組合来构成^[69]。关于区域熔融的理論研究工作,大多是从这些相图的分析出发^[183]。虽然在实践过程中,杂质往往是有好多种的,而且性质是否一样也不清楚,但是相图終是为已知的二元混合物繪制的。因此,讀者應該經常記住:要在实际的区域熔融現象中使用这些相图,必須通过一系列的外推过程。

在一个共晶混合物中(见图 3b),当温度降低时,主要組分会以純晶体形态結晶而出,而杂质(如果是二元混合物的話)則聚集在剩余的液体之中。这一过程一直延續到冷凝界面达到共晶組成为止,这时,其主要组分和杂质同时結晶而出。关于共晶混合物的区域熔融的正确机理,已經由威尔考克斯(Wilcox)从理論上推导出来^[270, 274, 275, 277]。只有在“理想条件”下,共晶混合物的主要组分才会 100% 純地于区域熔融的引发阶段結晶而出。为达到“理想条件”而控制必要参数的方法也已經由弗里登堡(Friedenberg)^[76]从理論上推导出来。他的关于“理想条件”的分析,将冷凝界面上的热力学平衡与分凝現象联系了起来。他得出了以下的結論:“理想条件”是温度梯度为 $0.100 \sim 0.010^\circ/\text{毫米}$,而熔区运行速度属于 $5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ 厘米/小时这一級。由

于周圍溫度比較灵敏而生成速度又較緩慢（这是由于熔区移动同样比較緩慢的关系），杂质就有足够的時間被輸送到熔融区域里去而不致包藏主要組分。在对这个区域进行机械攪动的情况下，杂质的傳遞过程就更为順利。希古奇（Higuchi）和西蒙內利（Simonelli）^[224, 225]用硬脂酸甲酯和其他有机化合物进行实验研究的結果也証实了这一論点。他們的研究工作主要着眼于热力学平衡条件下，以膨脹測定法測定容积效应对界面生成的影响。虽然膨脹測定法的命名原則与区域熔融有很大区别，但是有許多观点則是一致的。

在实际工作中，虽然可以有控制这些条件的仪器装置，不过，于区域熔融时，杂质在冷凝界面上的完全分凝是从来不曾达到过的。这里还应该指出：对这种类型的相图來說，不論是那一种情况，杂质都会使熔点降低^[69]。

在固溶体中，第二个組分或杂质的分凝，处境是有很大的不同的。杂质或使熔点提高或使熔点降低，已經有人对好几个象这种离析出来的有机体系进行过研究。再者，分凝系数对于描述冷凝界面上的杂质分布状况也是十分必要的。如果相图为已知，則分布系数就可以从液相曲綫和固相曲綫的斜度来求得。不过，在将这些資料直接应用于区域熔融的实践时，必須十分小心。正如这一节后面将要詳細說明的，区域熔融时的条件可能会使分凝系数的恒定性发生一定程度的变化。从理論上來說，只有对“理想条件”进行外推，我們才能得到如固溶体相图所表示出来的那种結果。如果要得到超純的物质，就只能考虑相图中的极端^[100]。这里还应该指出：对高濃度混合物來說，平衡分凝系数是濃度的函数。

关于这两种类型相图的热力学情况还很少有人研究。于平衡状态下处理理想物质，在形成共晶混合物或固溶体过程中，究竟有什么区别，还不能用热力学来进行說明。曾經有人提出过几种关于分子級位的解釋，但一般都只是定性性质，缺乏必要的严格性和原則性^[43, 69, 140, 220, 253]。

关于区域熔融的相图理論研究，很少討論到用来决定这些相图的条件和方法^[100, 163, 171]。随着热分析測定仪器愈来愈向精密的方向发展^[76, 224, 225]，将有可能利用它們来显示固溶体在更加严格控制的条件下，具有共晶混合物的行为。应用区域熔融法来測定相图的方法（这里討論的正是这一問題的另一方面），将在第四节中加以討論。

3. 物质傳送

（一）物质傳送在区域熔融中的作用

虽然相图在区域熔融中是十分重要的一个环节，但是它只是对冷凝界面上的固体濃度和液体濃度之間的关系具有决定作用。区域熔融中可能达到的

分离程度实际上取决于固体濃度以及主体熔区濃度之間的关系。因之，区域熔融操作是否能够获得成功，主要要看冷凝界面上的液体和主体熔区里的液体之間的傳质效果究竟是好是坏，正如它取决于混合物的相图一样。在熔区中进行混和，有助于傳质，而单纯地让物料流向冷凝界面，则会使傳质受到妨碍。物料流经熔区这一情况导致了分离效果对熔区运行速度的依附关系。

(二) 溶质分凝問題

区域熔融理論的最終目的在于有可能从基本原則或經驗关系出发，对各种混合物通过不論多少熔区后的濃度作出輪廓估測。这一工作已經达到的程度如表 1 所示。到目前为止已經得到的数学处理結果，都是以二元混合物为对象的。

要对濃度作出輪廓估測，第一步就要对一种无穷长的进料經過单一熔区历程 (single zone pass) 后的情况进行計算。与此有关的是无穷的逐步冷凝的問題，后者表示一个无穷的熔区尺度。其次，还有必要对一个有限的棒条在区域熔融时的終极状况进行校正。要得知最終分布情况确实要比得知經過任何一个熔区运行后的分布情况簡單得多。所謂最終分布情况，是指經過另一个熔区时不会发生变化的那一种分布情况。在下面几节中，将要討論到关于液体混和的各种条件以及关于各种相图的問題的現有理論处理方法。总的說来，讀者可以参看表 1 所列的文献，以便深入了解詳細的推导和方程式。

(三) 假 設

为了解决上述的問題，曾經提出如下的一些假設：

- (1) 恒定的熔区长度；
- (2) 恒定的熔区运行速度；
- (3) 恒定的和相等的切面面积(固体和区域中)；
- (4) 恒定的密度(在固体和液体中)(有些推导假定固体和液体的密度相等，有些則不作这一假定)；
- (5) 均一的起始濃度；
- (6) 冷凝界面上处于平衡状态(根据相图)；
- (7) 平面的冷凝界面；
- (8) 恒定的扩散系数(在熔化物中)；
- (9) 固体上沒有扩散現象。

毫無疑問，将来还要对因改变这些条件中的某些部分而引起的影响进行深入的研究。例如，蒲凡就于最近論述过一种情况，其中，熔区和固体切面面积是不相等的^[176]。

表1 关于区域熔融中溶质重分布问题的处理方法

	相									
	恒定分布系数 (图 3a)			简单的共晶体系 (图 3b)			可变分布系数 (图 3c)		有限的固溶度 (图 3d)	
	液体混和			液体混和			液体混和		液体混和	
	完全	不完全	不混和	完全	不完全	不混和	完全	不完全	完全	不混和
单程, 半无穷棒条	102, 166 (171), (251) 270	44, (171), (251), 270	270, 274	275	275	270, 274, 277	完全	102, 114, (251), 275	完全	不混和
半无穷熔区 (逐步 冷凝, 无穷进料)	(171)	b	22, 109, 133, 146, 232, 148	275	275	276	275	275	275	
最终状况 (逐步冷 凝, 有限进料)	102, (171), 251	b	232	275	275		102, 275	275	102, 275	
多程, 半无穷棒条	40, 102, 119, 131, 149	b								
多程, 有限棒条	28, 42, (171)	b								
最终分布状况, 有 限棒条	34, 41, 42, 58, 102, 119, 171			102			102			102

a 推导处理方法的文献号、弧中的号码表示只有处理结果而无推导说明的文献号、号码

b 不完全混和的处理方法, 是以有效分布系数代替完全混和中出现的分布系数而获得的

(四) 液体混和的分类

熔区的混和程度大大地影响着传质速度，从而也影响着区域熔融的分离效果。为了方便起见，液体的混和，曾被分为三种类型。第一种是完全混和——熔区中的浓度是完全均匀的。这发生于熔区运行速度极慢或者有大量强制对流存在的情况下。对完全混和来说，分凝问题的理论处理要简单得多，并且可以代表在任何既定条件下可能达到的最适分离状况。这里，看不到它对熔区运行速度有什么依附关系。

第二种与前者完全相反，熔区中没有混和——传质只是单独通过扩散来进行。这可能仅仅发生于很小的毛细管——微区域熔炼过程之中，当没有混和的时候，分离效果是在上述假设的前提下可能达到的最差的情况。这里，熔区运行速度对分离有决定作用。

第三种介乎上述两个极端之间，相应于通常有机化合物区域熔融时的实验条件。当熔区的混和不太充分的时候，熔区的浓度是不均匀的，而分离效果对熔区运行速度存在着依附关系。为了方便起见，这种混和一般称为不完全液体混和。为了从理论上研究这种情况，布顿 (Burton)、泊林 (Prim)、斯立许脱 (Slichter) 等^[44] 提出关于边界-层的学说。他们假定熔区的主体是混和得比较好的和均匀的。在接近冷凝界面的地方，存在着一个停滞边界-层，在这个边界-层里，不发生混和。这个边界-层的厚度从而成为理论研究的基本参数。在自然对流条件下估算边界-层厚度的方法已经由威尔考克斯作了阐述^[270, 273]。

也有人反对关于边界-层的学说，他们的理由是边界-层的厚度可能随着熔区运行速度的变化而略有变化。问题在于区域熔融过程中往往有一个均匀的液流通过边界-层。这一液流对边界-层厚度的定量的影响目前还不可能从理论上或者从实验上进行估计。然而从边界-层学说能够成功地说明许多区域熔融实验结果这一点来讲，这一学说还是很有力量的。

(五) 完全的固溶体

由表 1 可见，大部分理论研究工作都是在假定分布系数为恒定的情况下进行的。这在某些方面是由于这类固溶体比较容易找到，某些方面是由于历史的原因，因为早期的区域熔炼工作是以高纯度半导体和金属为对象的，这些物质的分布系数一般是恒定的。

相对地说来，对分布系数为可变的那类更复杂一些的情况，研究工作就做得比较少了。

(六) 简单的共晶体系

共晶混合物区域熔融时，完全混和的结果很容易出现溶质重分布现象。根据相图(图 3b)，当熔区浓度达到共晶组分时，就会有完全纯净的物质生成。当达到低共熔点时，原来的成分就固化析出，出现阶跃函数的浓度轮廓。提纯物质的长度 L_p 可以很容易通过它与熔区之间的物料平衡而求出：

$$L_p = L_z \left[\frac{w_e}{w_0} - 1 \right] \left(\frac{\rho_e}{\rho_s} \right) \quad (1)$$

式中， L 表示熔区的长度， w_e 表示共晶成分的重量分数*， w_0 表示初始成分的重量分数，而 ρ_e 、 ρ_s 则分别表示液体和固体的比重。对于一个长棒条的多历程 (multiple passes) 来说，很显然是每一次历程都会增加一个 L_p 长度的提纯物质。对于一个有限的棒条来说，终极浓度轮廓将是一个处在提纯物质首端的熔区和一个处在共晶成分物质尾端的熔区。某种假想物质经过多次熔区运行后的浓度轮廓图如图 4 所示。两个熔区的相对大小可以通过使从首端移走的溶质出现于尾端所需的基本物料平衡而求得。这一结果的最有趣的地方在于终极分布对熔区大小并无依附关系，这与具有恒定分布系数的物质恰恰相反，在后者情况下，熔区愈小，分离效果愈好。熔区的大小，只对接近终极分布的速度发生影响——熔区愈大，速度愈快。实际上，如果上面所述的假设都是确有根据的话，逐步冷凝应该是一步就可达到终极分布的。

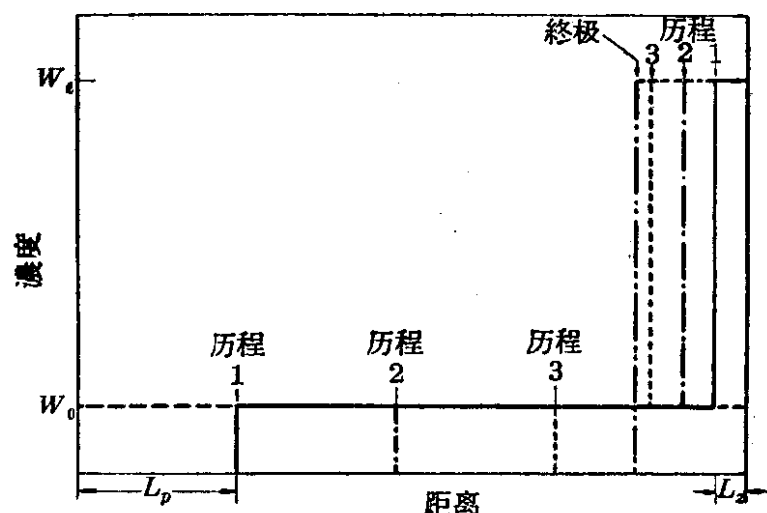


图 4 在假定冷凝界面与主体区域之间的热力学平衡 (完全混和) 为 $w_e = 5w_0$ 的情况下，对浓共晶混合物重复区域熔融计算求得的浓度轮廓图

* 虽然就区域熔融理论说来，重量分数看来是比较适用的单位，但是只要适当注意，其他单位也是可以用的^[175]。

关于区域熔融后溶质重分布的计算,在熔融物质没有混和的情况下,要比完全混和复杂得多。甚至连冷凝界面上边界条件的确定也是不肯定的。这是因为一个包含两种不溶相的固体系由两相的互混而分立的微晶所组成的。次级扩散究竟对从冷凝界面到主体熔区的初级扩散有多大影响,是不容易计算出来的。因之,为了求得熔区里的传质情况,往往将次级扩散略去不计。

作为熔融物质未经混和的结果,从纯产物到原始组分的推移,就不象在完全混和的情况下那样是一个阶跃函数了。它对原始组分说来,近乎是指数的增加关系。这一事实可以用图 5 来说明。在图 5 中,我们将浓度轮廓与完全混和的情况作了对比。假定参数是: $w_0=0.1$, $w_c=0.4$, $L=1$ 厘米, $D=0.1$ 厘米²/小时, $V=1$ 厘米/小时, $\rho_s=\rho_c$ 。

当熔区离开较长的进料稍远距离后,熔区中的浓度轮廓可以用下式来表示^[270, 274]:

$$w = w_0 \left[1 + \left(\frac{w_c}{w_0} - 1 \right) \exp \left(-z \frac{V \rho_s}{D \rho_c} \right) \right] \quad (2)$$

式中, w 是在 Z 点上(离开冷凝界面的距离)的重量分数。

将方程式 2 进行积分,就可以得出平均熔区浓度 w_1 :

$$w_1 = \frac{\int_0^L w dz}{L} = w_0 \left\{ 1 + \frac{D \rho_c}{LV \rho_s} \left(\frac{w_c}{w_0} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{LV \rho_s}{D \rho_c} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

这意味着沿着一个半无穷进料的每一次熔区历程都从每一个单位切面积带走下列数量的杂质:

$$Q \cong L \rho_c (w_1 - w_0) = \frac{D}{V \rho_s} (w_1 - w_0) \left[1 - \exp \left(-\frac{LV \rho_s}{D \rho_c} \right) \right] \quad (4)$$

除了带走杂质数量较少外,这与完全混和的情况非常相似。虽然对熔区中没有混和的无穷棒料的终极浓度轮廓不曾进行过计算,但是看来大体上可以采用与完全液体混和同样的步骤,只是将方程式 3 中所给出的 w_1 用来作为尾端浓度以代替 w_c 就行了。从纯物质到 w_1 的推移,当然不可能象在完全混合情况下那么显明。当参数 LV/D 减小时,相对显明度就会变得大一些,如果 $LV/D < 0.1$, 则接近于完全混和。

曾经用边界-层学说进行过同样的处理。结果正如预期的一样,介乎上述两种情况之间。在经历一段较长进料以后的平均熔区浓度是^[270, 277]:

$$w_1 = w_0 \left\{ \left(1 + \frac{w_c}{w_0} - 1 \right) \exp \left(-\frac{\delta V \rho_s}{D \rho_c} \right) \right\} \quad (5)$$

式中, δ 表示边界-层的厚度。结果,随着熔区带走的每一单位切面积的杂质量为:

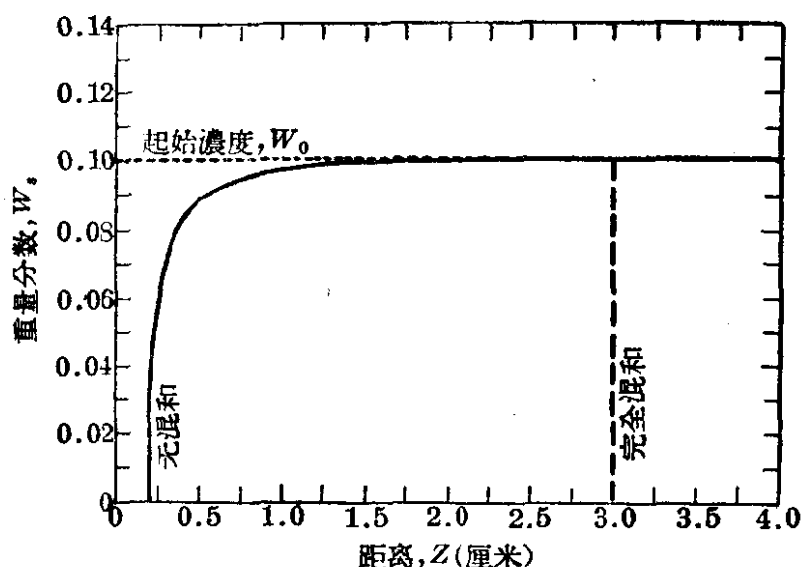


图5 对 $W_0=0.1$ 、 $W_e=0.4$ 、 $L=1$ 厘米的混合物的单一熔区历程求得的浓度轮廓。以熔区完全混和的轮廓，与 $D=0.1$ 厘米²/小时、 $V=1$ 厘米/小时的无混和的轮廓，进行了对比

$$Q = L\rho_e(w_e - w_0) \exp\left(-\frac{\delta V \rho_s}{D\rho_e}\right) \quad (6)$$

对终极分布的估算与无液体混和的相同，只是 W_e 系用方程式 5 求得的。

这里有一个问题值得注意，这就是在上述条件下凝結的固体的结构。最近，对从共晶组分的熔融物质中固化出来的金属混合物的结构，已经取得了相当数量的数据[46~49, 54, 110, 122~125, 158, 239, 283, 292, 294]。这些结构往往是由一个化合物附在另一个化合物基块上的细丝或者两个组分的交替的平面层（“薄片状的”）所组成。对从共晶有机混合物中固化出来的固体的结构，至今还没有人作过类似的研究。只有铁勒（Tiller）提出过一个理论，指出薄片层际距是与固化速度的反平方成比例关系的[246]。这一说法一般已经为实验所证实。关于非共晶体浓度下混合物固化过程（例如在区域熔融中出现的）的理论著作尚无人发表过。

（七）结构性的低温冷却

在上述解决溶质重分布问题的所有假设中，关于平面冷凝界面的假设是最困难的。实际上，界面往往并不是平面的，而是高低不平甚至包含许多枝状或针状晶体的。托马斯（Thomas）和威斯脱华特（Westwater）曾经用影片生动地显示了有机化合物在快速固化时形成的高低不平的界面[241, 242, 268]。形成高低不平的冷凝界面的原因是由一种叫做“结构性的低温冷却”的现象所引起的[106, 154, 176, 194, 241~245, 247, 262, 268, 284]。这一现象起因于冷凝界面上溶质分凝和温度梯度之间的相互作用。在接近冷凝界面的地方，温度与距离成线性关

系地下降。在冷凝界面上被排斥出来的組分的濃度則与距离近乎指数关系地下降。正由于此,物质的熔点就随着距离的增加而提高(如图6所示)。在某些情况下,于接近冷凝界面处强致温度实际上可能降至低于熔点(如图6所示)。这里的熔化物可以說成是經過結構性的低温冷却的。由于固-液界面形状有微扰作用,它就变得不太稳定。曾經有人从理論上就具有恒定分布系数的混合物分析了这一現象^[27, 111, 244]。这些理論都已經为关于无机体系的实验工作所明显地証实^[16, 17, 59, 108, 120, 154, 178, 194, 245, 262, 284]。虽然至今为止还没有人就共晶体系或者对有机化合物作过相应的研究工作,但是下列关于恒定分布系数的定性結果則是可以确认的。对于較低温度的低温冷却來說,有小窩形的界面形成。在較高温度时,低温冷却的結果,界面逐步碎裂直至其构成为枝状或針状晶体为止。当然,界面愈是高低不平,物质傳送愈是受到阻碍,也就有更多的杂质固化而出。当界面有枝状晶体时,有一部分熔化物甚至会包藏于其中。結構性的低温冷却与下列一些因素有关:(1)当熔区运行速度增加时;(2)当强致温度梯度减小时;(3)当一般杂质水平提高时;(4)当分凝程度按相图有所降低时;(5)当熔点对組成的依附关系增加时;結構性的低温冷却就会增加。

可惜,結構性的低温冷却对熔区中物质傳送的定量作用还不可能从理論上来加以判定——即使是具有恒定分布系数的混合物也是如此。不过,关于这一方面的努力,已經由鉄勒^[249]和克拉默(Kramer)^[126]开了端。

結構性的低温冷却还曾經被认为是冷凝界面上周期冷凝現象的根源^[228, 255, 270]。当分凝在区域熔融中进行时,結構性的低温冷却也逐漸增加。根据推想,这是因为低温冷却层最終达到了它本身发生核晶过程的地步。当这一过

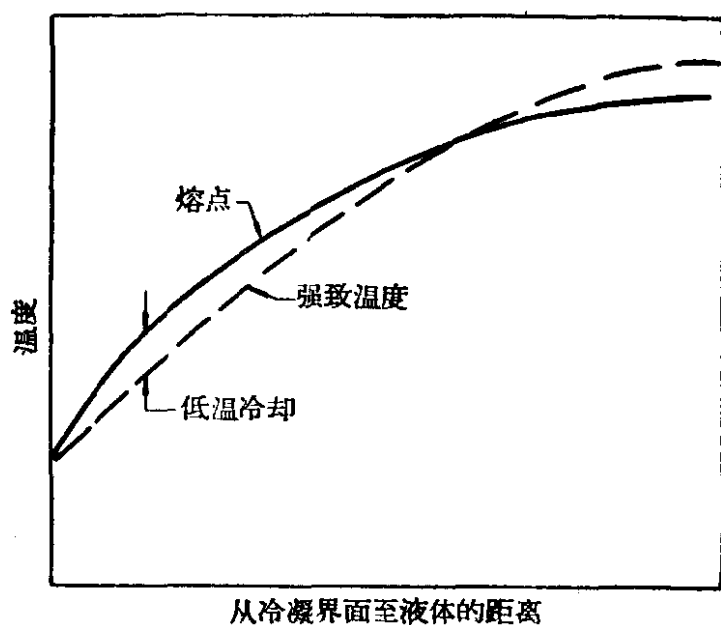


图6 結構性的低温冷却

程发生时,整个低温冷却层迅速凝結起来,捕集了相当数量的被斥组分。这一周期冷凝会給生成的固体带来一些条紋或者“輝紋”。虽然这种“輝紋”在固化过程中是常見的,而且在采用各种技术生成的单晶中也是如此,它們的生成,可能还有其他的一些原因。实际上,到現在为止,也还不曾証实确有如上所述的周期过程发生过。

(八) 成 核

区域熔融技术常常被用来生成或提純单晶。当单晶从熔化物中生成时,常常会出现一种叫做“成核”的現象。这一現象发生于冷凝界面因傳热作用而凹入固体的时候。如果仅仅只有傳热作用,这一界面本来是应该比較光滑的。不过,由于还有单晶包括在內,这一界面有时就会生成許多小平面。这些小平面的,于界面的四边朝着熔区运行的方向生成。而于界面的中心,則是从外到里生成——垂直于熔区运行的方向。从純几何学的观点来說,可以看出:这些小平面的移动速度实际上是晶体中心处远比四边为快。由于生成速度愈快,杂质的捕集愈加容易,因之,晶体中心处的杂质含量就远比它的四边为高——于是出现了杂质含量很高的“核心”。这一現象,目前还只有在无机晶体中曾經看到过^[5, 15, 62, 157]。不过,在有机晶体的生成过程中,也是应该可以預期的。特雷諾 (Trainor)^[262] 曾經就具有恒定分布系数的混合物进行了关于这一作用的理論研究。同样的然而不太正常和不太能够預言的現象也应该发生于多晶物质,特别是高純度的物质,对这些物质說来,它們的微晶会变得愈来愈大。

(九) 表 面 吸 附

霍尔 (Hall) 和另外一些人曾經提出过一个表面吸附机理来解釋单晶生成过程中的各向异性分凝現象^[15, 92]。这一机理假設杂质是比較大量地被吸附于冷凝界面。然而,在它有机会扩散开去并达到它的主体平衡值(根据相图)以前,被新的固体层所覆盖。这样一个机理把提純过程說成是与熔区运行速度具有依附关系。但是,遺憾的是,吸附程度应该决定于杂质和晶体的性质,因而是目前不可能預言的。直覺地說,在杂质濃度較低时(如在超純提炼时发生的),这一作用看来是比較大的。

应该指出:各向异性分凝現象还可以用上节所述的“成核”作用来进行解釋。反之,成核的結果也可能用各向异性的杂质吸附学說来进行解釋。

(十) 有机化合物的实验分凝数据

曾經有人对区域熔融的有机化合物的濃度輪廓作过一些測定^{[12, 113, 144,}

193, 236, 270, 273]。关于二元共晶有机体系的一些测定 [113, 144, 236, 270, 273] 可以归结如下：尽管总分离效果是可以在边界-层学说的基础上相互关联的，然而浓度轮廓则是与预期的任何一种共晶混合物浓度轮廓有很大距离。杂质的分离也要比预期的来得迅速和渐进。人们认为这是与结构性的低温冷却有关。

要制备高纯度的有机化合物，不象简单共晶体系那样可以按理想的单一历程来进行，而需要好几个历程，因之，有些人就主张利用有效分布系数^[102, 118, 208]。理由是捕集的杂质量是应该视熔化物的杂质含量的增加而增加的。如果假定这一增加是成比例的，那么比例常数就应该是一个有效分布系数。这一说法有两个明显的缺点。一是实测浓度轮廓往往与恒定的有效分布系数不相称。二是有效分布系数无法估测，它应该是所有决定结构性低温冷却的东西的函数，甚至还要更加复杂一些。对总杂质水平的依附关系，使最终分布的任何估测几乎成为不可能办到的事。

综上所述，可以十分清楚地看到：在我们能够全部理解共晶有机混合物区域熔融中的溶质分凝现象并有可能作出可靠的估测以前，还有许多实验和理论工作有待于继续进行。

三、超纯和超纯提炼

1. 定义和必要性

文献中对“纯净”的定义曾经从三种不同的观点来考虑：(1)以物理化学术语来表述的理想概念；(2)用来测定纯度的分析上的观念；(3)提纯过程本身。举例来说，理想纯净物质可以这样来下定义：(1)用相律上所說的“实体”或“化学品种”的单一性来表示；(2)用通过一种或几种分析方法(热分析法，气-液色谱法，相溶解度法等)测定出来的纯净物质的物理性质的某些“绝对”量度来表示；(3)用反复提纯过程(直至进一步提纯结果，它的组分的性质不再显出可测知的变化时为止)本身来表示。关于这些概念的更详尽的说明，可以参看许多有关文献综述^[67, 68, 134, 266]。

“超纯”，有别于“纯净”，可以当作上述任何一种观点或几种观点的组合向杂质的微量区的延伸来看待。

这些观点在区域熔融有机物质中的应用是受到一定限制的。有三个因素阻碍了这种研究工作的进展：(1)在将一种分析方法的結果换算成别种方法的单位时存在着困难；(2)能对百万分之几的杂质进行分析测定的仪器还只是在最近几十年方才出现(将在下节讨论)；(3)关于有机物质中痕量杂质的作用的整理数据还很缺乏。

在测量微量区的杂质时，往往需用好几种单位体系，这就使超纯研究的确