

Eine Schnellmethode zur Aufnahme von Schmelzdiagrammen*.

Von A. und L. Kofler (Innsbruck).

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Mai 1947.)

Bei der Aufnahme von Schmelzdiagrammen nach den bisherigen Methoden müssen 10—20 Punkte verschiedener Zusammensetzung bestimmt werden, um die Kurven einwandfrei festzulegen. Bei Systemen mit einem einfachen Eutektikum würde eine kleinere Zahl von Punkten genügen. Ob aber ein einfaches Eutektikum vorliegt, ersieht man erst nach Aufstellung des Diagramms. Man muß daher bei der üblichen Arbeitsweise stets zahlreiche Punkte bestimmen, wenn man nicht Molekülverbindungen, Mischkristallbildungen usw. übersehen und ein einwandfreies Diagramm erhalten will.

Mit Hilfe unserer „*Kontaktmethode*“¹ kann man ohne Serienversuche in einem einzigen mikroskopischen Präparat erkennen, ob das System ein einfaches Eutektikum, eine oder mehrere Molekülverbindungen oder Mischkristalle bildet. Dabei wird gleichzeitig die eutektische Temperatur und die Temperatur anderer ausgezeichnete Punkte (Umwandlungspunkte, Maxima, Minima) festgestellt. Nachdem durch diese sozusagen qualitative Analyse die Grundform des Systems erkannt ist, haben die Versuche mit Mischungen nur noch die Aufgabe, die quantitativen Verhältnisse zu ermitteln.

Bei der üblichen Arbeitsweise ergibt sich bekanntlich die Zusammensetzung des Eutektikums aus dem Schnittpunkt von zwei Kurvenästen. Bei der Mikromethode kann man den eutektischen Punkt unmittelbar bestimmen. Man bringt in einem mikroskopischen Präparat eine entsprechende Mischung der beiden Komponenten einerseits mit der Komponente *A*, andererseits mit der Komponente *B* in Berührung

* Anmerkung. Diese Arbeit wurde im November 1944 bei den „Ber. dtsh. chem. Ges.“ eingereicht und konnte aus kriegsbedingten Gründen nicht erscheinen.

¹ A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) **187**, 363 (1941); Z. Elektrochemie **47**, 810 (1941); Naturwiss. **31**, 554 (1943); L. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Z. Ver. Dtsch. Chem., Beiheft 46 (1942); A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck 1947.

und erkennt dann aus dem Verhalten beim Schmelzen, ob diese Mischung genau dem Eutektikum entspricht, oder ob sie in ihrer Zusammensetzung im Diagramm rechts oder links vom Eutektikum liegt (vgl. Abb.).

Auf diese Weise reicht in Systemen mit einfachem Eutektikum zur Aufstellung eines Schmelzdiagramms mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ die Untersuchung von drei geeigneten Mischungen in der Regel vollkommen aus. Man benötigt hierzu 1–2 Stunden, also einen Bruchteil der Zeit, die nach den bisherigen Methoden erforderlich ist.

Ist eine Genauigkeit von $\pm 1/2\%$ erwünscht, so ist die Untersuchung von ein oder zwei weiteren Mischungen und dementsprechend etwas mehr Zeit erforderlich.

In Tabelle 1 sind die Werte der auf die angegebene Weise bestimmten eutektischen Punkte einer Reihe von Stoffpaaren zusammengestellt.

Tabelle 1.

Eutektische Temperaturen und Konzentrationen.

Azobenzol: m-Dinitrobenzol	48° und 40,5 %	m-Dinitrobenzol
Benzamid: Acetanilid	85° " 58,5 %	Acetanilid
Benzamid: Benzanilid	111° " 35,5 %	Benzanilid
Benzamid: Phenacetin	99° " 49 %	Phenacetin
Benzamid: Sulfonal	98° " 59 %	Sulfonal
Benzanilid: Anästhesin	83° " 84 %	Anästhesin
Benzanilid: p-Chlornitrobenzol	78° " 89 %	p-Chlornitrobenzol
Benzanilid: Sulfonal	111° " 72 %	Sulfonal
Benzil: p-Chlornitrobenzol	50° " 55 %	p-Chlornitrobenzol
Benzil: m-Dinitrobenzol	55° " 51,5 %	m-Dinitrobenzol
Benzil: Sulfonal	79° " 31 %	Sulfonal
Benzoessäure: Anästhesin	71° " 71 %	Anästhesin
Benzoessäure: Phenacetin	90° " 49 %	Phenacetin
Benzoessäure: Sulfonal	95° " 56,5 %	Sulfonal
Benzoessäure: Zimtsäure	83° " 48,5 %	Zimtsäure

Bei Diagrammen, die auf irgend einem anderen Weg ermittelt wurden, ermöglicht diese Methode eine rasche Überprüfung der eutektischen Punkte. Dabei konnten wir einige im Schrifttum beschriebene Systeme berichtigen; drei Beispiele sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Eutektische Temperaturen und Konzentrationen.

Stoffpaare	Eigene Untersuchung	Angaben des Schrifttums
2,4-Dinitrophenol: Benzil	69° und 63 % Benzil ³	69° und 50 % ^{2, 4}
Azobenzol: Benzil	52° " 38 % Benzil ³	50,5° " 45 % ^{2, 4}
Azobenzol: α -Naphthol	50° " 32 % α -Naphthol ⁶	48° " 33,5 % ⁵

² W. Tammann und A. Botschwar, Z. anorg. Chem. **157**, 27 (1926).

³ A. Kofler, diese Ztschr. S. 58.

⁴ A. Kofler, Z. Elektrochemie **51**, 38 (1945).

⁵ R. Kremann, K. Zechner und G. Weber, Mh. Chem. **45**, 305 (1924).

⁶ A. Kofler, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 110 (1944).

Mit Hilfe von Kontaktpräparaten von Mischungen läßt sich außer der Konzentration des Eutektikums auch die Zusammensetzung anderer ausgezeichneter Punkte des Zustandsdiagramms unmittelbar bestimmen, z. B. die Lage des Maximums einer homogen schmelzenden Molekülverbindung oder bei Mischkristallreihen die Lage des Maximums bzw. Minimums.

Bei dem System *s*-Trinitrobenzol:Fluoren konnten mit der beschriebenen Methode die unzutreffenden Schrifttumsangaben über die Zusammensetzung der Molekülverbindung richtiggestellt werden. In diesem System wurde von *Kremann*⁷ eine Molekülverbindung im Verhältnis 3 Mol Tr.: 2 Mol Fl. und von *Hertel* und *Römer*⁸ im Verhältnis 4 Mol Tr.: 3 Mol Fl. angegeben. Die eigenen Untersuchungen⁹ mittels Kontaktpräparaten von Mischungen ergaben, daß das Maximum der Schmelzkurve nicht bei rund 34% (*Kremann*) oder bei 37% (*Hertel* und *Römer*), sondern bei 43% liegt und infolgedessen einer äquimolekularen Verbindung entspricht.

Die beschriebenen Methoden eignen sich insbesondere für die Untersuchung organischer Stoffe, aber auch andere unzersetzt schmelzende, durchsichtige Substanzen, wie z. B. anorganische Salze, können in gleicher Weise behandelt werden.

Ermittlung der Grundform des Diagramms.

Zur Feststellung der Grundform des Diagramms werden die beiden Komponenten mit der „*Kontaktmethode*“¹ untersucht. Zwischen Deckglas und Objektträger werden die Schmelzen zweier Stoffe zunächst auf dem Heizmikroskop in Berührung und dann zur Kristallisation gebracht. Da die Kontaktzone alle Mischungsverhältnisse beider Stoffe enthält, können beim Erwärmen auf dem Heizmikroskop alle Eigenschaften, die im Zustandsdiagramm ihren Ausdruck finden (Eutektika, Maxima, Umwandlungspunkte usw.), nacheinander bzw. nebeneinander abgelesen werden.

Bei isomorphen Systemen mit lückenloser Mischbarkeit vermag im Kontaktpräparat der eine Stoff in der Schmelze des anderen in der gleichen kristallographischen Richtung (ohne Phasenwechsel) weiterzuwachsen wie in der eigenen. Beim Erwärmen läßt sich dann auf einfache Weise an dem Ort des Schmelzbeginns der entsprechende Mischtypus nach *Roozeboom* (I, II und III) feststellen. Nicht selten entsteht beim isomorphen Fortwachsen der Kristalle eines Stoffes *A* in der Schmelze des verwandten Stoffes *B* eine instabile Modifikation. Die nachfolgende Untersuchung unter dem Heizmikroskop läßt dann entweder den Schmelzpunkt der instabilen Form oder die Umwandlung in die stabile Form erkennen. Je nachdem, ob nach der Umwandlung ein Eutektikum oder ein Umwandlungspunkt entstanden ist, kann das betreffende System dem Typus V oder IV nach *Roozeboom* zugeordnet werden.

⁷ *R. Kremann*, Mh. Chem. **32**, 609 (1911).

⁸ *E. Hertel* und *E. Römer*, Z. physik. Chem. (B) **11**, 84 (1930).

⁹ *A. Kofier*, Z. Elektrochemie **50**, 200 (1944).

Bestimmung der Punkte der primären Kristallisation von Mischungen.

Nachdem man durch die Kontaktmethode die Grundform des Diagramms erkannt hat, bestimmt man an zweckmäßigen Gemischen der beiden Komponenten den *Endschmelzpunkt*, d. i. den Punkt der primären Kristallisation.

Die *Mischungen* stellt man in kleinen Reibschälchen her und achtet auf feinstes Pulverisieren und inniges Mischen. Es ist zweckmäßig, dabei ein paar Tropfen eines geeigneten leicht flüchtigen Lösungsmittels, z. B. reinsten Äther, zuzusetzen. Für die mikroskopischen Präparate verwendet man so viel von der Mischung, daß die entstehende Schmelze den Raum zwischen Objektträger und Deckglas ganz ausfüllt. Das Schmelzen muß rasch erfolgen, am besten durch Auflegen auf den Heiztisch, der etwa 20° über den Endschmelzpunkt des Gemisches vorgewärmt ist. Nach dem vollständigen Durchschmelzen drückt man das Deckglas mit einem Stückchen Filtrierpapier leicht an den Objektträger an und saugt die seitlich hervorquellende Schmelze auf. Nun wird das Präparat zum raschen Abkühlen auf eine kalte Unterlage aufgelegt. Dabei entsteht ein verhältnismäßig feinkörniges Kristallinat, in dem die überschüssige Komponente gleichmäßig über das ganze Präparat verteilt ist. Wenn die Schmelze beim Abkühlen nicht spontan erstarrt, kratzt man mit der reinen oder mit der vorher in das feste Substanzgemisch getauchten Lanzettadel am Rand des Deckglases.

Zur Bestimmung des Endschmelzpunktes wird ein gleichmäßig erstarrtes Präparat erhitzt, wobei man zur Beobachtung eine Stelle möglichst in der Mitte des Präparates in polarisiertem Licht zwischen gekreuzten Nicols beobachtet. Die Temperatur soll im Bereich des Endschmelzpunktes nicht rascher als etwa 3° in der Minute ansteigen. Nach dem Überschreiten der eutektischen Temperatur sieht man die überschüssige Komponente als ein Gitterwerk oder als gekörnte Masse von annähernd gleichartiger Maschen- bzw. Korngröße in der Schmelze zurückbleiben. Man erhitzt weiter und bestimmt die Temperatur, bei der die letzten Kristalle verschwinden.

Die Reproduzierbarkeit hängt von der Natur der Komponenten ab, z. B. wirkt sich allzu leichte Flüchtigkeit einer Substanz oder träges Kristallisationsvermögen ungünstig aus.

Die Wahl der zweckmäßigsten Mischungsverhältnisse richtet sich nach der zu erwartenden Form des Zustandsdiagramms. Bei Systemen mit einfachem Eutektikum und nicht allzu weit auseinanderliegenden Schmelzpunkten stellt man zwei Mischungen her, von denen jede ungefähr in der Mitte eines Kurvenastes liegt. Liegen die Schmelzpunkte dagegen weit auseinander, so daß also die beiden Kurvenäste ganz verschieden lang zu erwarten sind, so empfiehlt es sich, zwei Punkte aus dem längeren Kurvenast zu bestimmen. Kann man sich keine genauere Vorstellung von der zu erwartenden Form des Diagramms machen, so wird man im allgemeinen zunächst zwei Mischungen untersuchen, von denen die eine 30% und die andere 70% der Komponente *B* enthält.

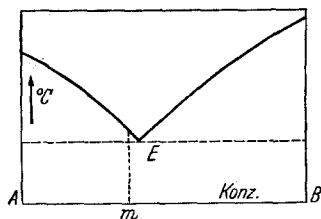
Bestimmung des eutektischen Punktes.

Die *eutektische Temperatur* wurde schon bei der Ermittlung der Grundform des Diagramms im Kontaktpräparat festgestellt. Es ist die Temperatur bei der beim Erhitzen des Kontaktpräparates in der Grenzzone das Schmelzen beginnt. Man kann die eutektische Temperatur auch mit jeder

beliebigen Mischung der beiden Komponenten feststellen, indem man eine kleine Probe der gepulverten Mischung unter dem Mikroskop erhitzt und auf den leicht zu erkennenden Beginn des Schmelzens achtet¹⁰.

Zur genauen Bestimmung der *Zusammensetzung des Eutektikums* wird mit Hilfe der Schmelzpunkte der beiden Reinsubstanzen, der Endschmelzpunkte von zwei geeigneten Mischungen und unter Berücksichtigung der eutektischen Temperatur zunächst ein vorläufiges Diagramm gezeichnet.

Dann stellt man sich eine Mischung von der Zusammensetzung her, die auf Grund des vorläufigen Diagramms dem Eutektikum entspricht. In einem Kontaktpräparat prüft man, ob diese Mischung wirklich genau das Eutektikum darstellt, oder ob sie im Diagramm rechts oder links davon liegt (Abb.). Zu diesem Zweck bringt man die Mischung in einem Kontaktpräparat mit jeder der beiden Komponenten in Berührung. Zunächst wird die Mischung rasch durchgeschmolzen und die überschüssige Schmelze durch Andrücken des Deckglases mit Filtrierpapier abgesaugt. Nun bringt man an den linken Deckglasrand ein kleines Häufchen der Komponente *A*, an den rechten ein kleines Häufchen der Komponente *B* und erhitzt das Präparat etwas über die Temperatur der höher schmelzenden Substanz. Dabei dringt an den beiden Rändern etwas von der Schmelze der Komponenten in das Präparat ein. Nach dem Abkühlen und Erstarren hat man ein Kontaktpräparat, in dem die Mischung auf der einen Seite eine Kontaktzone mit der Komponente *A* und auf der anderen mit der Komponente *B* bildet.



Schmelzdiagramm bei einfachem Eutektikum.

Beim Erhitzen des Doppelkontaktpräparates unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols können nun drei verschiedene Fälle unterschieden werden:

1. Wenn die Mischung links vom Eutektikum liegt (m. d. Abb.), so wird zwischen der Komponente *B* und den nach dem eutektischen Schmelzen übrig bleibenden Restkristallen der Mischung ein Streifen vollständig herausgeschmelzen; in der Kontaktzone gegen *A* nehmen dagegen die Restkristalle an Menge stetig zu, je näher man der reinen Komponente kommt.

2. Im umgekehrten Fall erscheint der eutektische Streifen in der Kontaktzone mit *A*.

3. Entspricht die Mischung genau dem Eutektikum, so bleiben beide Komponenten als Restkristalle zurück, zwischen den Kontaktzonen mit *A* und mit *B* ist kein Unterschied.

Auf diese Weise läßt sich feststellen, ob der eutektische Punkt des vorläufigen Diagramms richtig ist, oder ob er korrigiert werden muß. Man kann mit Hilfe derartiger Kontaktpräparate den eutektischen Punkt auf $\frac{1}{2} - 1\%$ genau feststellen.

¹⁰ L. und A. Kofler, Z. angew. Chem. 53, 434 (1940).

Bestimmung anderer ausgezeichnete Punkte.

Durch Kontaktpräparate mit Mischungen lassen sich auch andere Punkte, insbesondere die Lage eines *Maximums* bei Auftreten einer homogen schmelzenden Verbindung oder eines Mischtypus II nach *Roozeboom* eindeutig ermitteln. Hierzu bringt man Gemische, die für die betreffende Zusammensetzung in Frage kommen, mit der Komponente *A* in Kontakt und achtet beim Erhitzen auf den Schmelzbeginn. Ist das verwendete Mischungsverhältnis rechts vom Maximum, so muß nach erfolgtem Schmelzen des Eutektikums zwischen der Molekülverbindung und der Komponente *A* auch der andere Rand des Kontaktpräparates zu schmelzen beginnen und die Molekülverbindung dazwischen als Streifen übrig bleiben.

Auf diese Weise kann man z. B. in dem System s-Trinitrobenzol : Fluoren an einem einzigen Kontaktpräparat die Entscheidung, ob die *Molekülverbindung* dem Verhältnis 3 : 2 (34 % Fluoren), 3 : 4 (37 % Fluoren) oder 1 : 1 (43 % Fluoren) entspricht, leicht treffen. Ein Kontaktpräparat einer 40 % Fluoren enthaltenden Mischung mit reinem Fluoren zeigt deutlich, daß das Maximum über 40 % liegt, daher ein Mengenverhältnis 2 : 3 bzw. 3 : 4 für die Molekülverbindung nicht in Frage kommt.

Ähnlich geht man bei der Ermittlung des Maximums innerhalb einer *Mischkristallreihe nach Typus II* vor. Hier bietet die Untersuchung von Kontaktpräparaten von Mischungen dann besondere Vorteile, wenn es sich um flach verlaufende Kurventeile handelt und die Bestimmung der Soliduskurve nicht zu eindeutigen Resultaten führt. Es konnte z. B. in dem System Methylbutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon : Methyläthylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon, das durch ein flaches Maximum und ein Minimum ausgezeichnet ist, mit Hilfe eines Kontaktpräparates festgestellt werden, daß das Maximum bei 33 % Methyläthylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon liegt, was einem molaren Verhältnis 2 : 1 entspricht¹¹.

Ebenso ist es möglich, die genaue Lage des Minimums bei *Mischkristallbildung nach Typus III* festzustellen.

¹¹ M. Brandstätter, Mikrochemie **32**, 33 (1944).