

## 98. H. Rheinboldt: Bemerkungen zur Methodik der thermischen Analyse binärer Systeme.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität São Paulo, Brasilien.]

(Eingegangen am 16. April 1941.)

Im Dezemberheft von 1940 dieser Berichte, das mich soeben<sup>1)</sup> erreicht hat, veröffentlichten L. Kofler und R. Wannenmacher<sup>2)</sup> eine originelle Mikromethode zum „Trennen und Reinigen organischer Substanzen durch Absaugen der eutektischen Schmelze“. In den beiden einleitenden Absätzen dieser Mitteilung schreiben die Verfasser folgendes: „Erhitzt man ein Gemisch zweier Stoffe zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Mikroskop, so beobachtet man beim Erreichen der eutektischen Temperatur den Beginn des Schmelzens. Dieser Schmelzbeginn ist unabhängig vom Mischungsverhältnis der Komponenten. Abhängig vom Mischungsverhältnis ist nur die Menge des bei der eutektischen Temperatur schmelzenden Anteils. Bei einer innigen Mischung, die genau dem eutektischen Verhältnis des betreffenden Stoffpaares entspricht, schmilzt bei der eutektischen Temperatur die ganze Substanz. In jedem anderen Mischungsverhältnis schmilzt beim Erreichen der eutektischen Temperatur nur ein Teil des Gemenges, es bilden sich Schmelztropfen, die noch Krystallreste der überschüssigen Komponente enthalten. . . . . Das Ende des Schmelzens, das ist das Verschwinden der letzten Krystallreste, läßt sich unter dem Mikroskop ebenfalls in einfacher Weise feststellen. Darauf begründet A. Kofler<sup>3)</sup> eine neue Methode zur thermischen Analyse binärer Systeme.“<sup>4)</sup>

Der Inhalt dieser Sätze ist im wesentlichen identisch mit den Überlegungen und Beobachtungen, die uns vor mehr als 15 Jahren zur Einführung unserer „Auftau-Schmelzmethode“ als neuer Methode zur thermischen Analyse binärer Systeme veranlaßten<sup>5)</sup>. Der „Auftaupunkt“ eines Substanzgemenges kennzeichnet entweder die eutektische Schmelztemperatur, bei Systemen mit Mischkrystallbildung gewisse Punkte der solidus-Kurve, oder bei inkongruent schmelzenden Verbindungen deren Umwandlungstemperatur. Der Ausdruck „Auftaupunkt“ wurde von mir geprägt wegen der Ähnlichkeit der Erscheinung mit der auftauenden Schneese. „Schmelzpunkt“ bedeutet die Temperatur des Verschwindens der letzten Krystallreste in der heterogenen Schmelze und ist identisch mit der Temperatur der primären Krystallisation. Bei der Konzentration eutektischer Mischungsverhältnisse sowie bei der homogen schmelzender Verbindungen sind Auftau- und Schmelzpunkt praktisch identisch, bei inkongruent schmelzenden Verbindungen kennzeichnet der

<sup>1)</sup> 23. März 1941.

<sup>2)</sup> B. 73, 1388 [1940].

<sup>3)</sup> Ztschr. physik. Chem., im Druck. — Da ich nicht weiß, ob und wann ich unter den gegebenen Verhältnissen das Original dieser in Aussicht gestellten Arbeit werde einsehen können, sehe ich mich veranlaßt, bereits zu der vorliegenden Mitteilung nachstehende Bemerkungen zu machen, die zugleich verschiedene praktische Hinweise auf Grund unserer langjährigen Erfahrungen enthalten.

<sup>4)</sup> Dieser Satz ist von mir gesperrt (R.h.).

<sup>5)</sup> H. Rheinboldt, K. Hennig u. M. Kircheisen, Journ. prakt. Chem. [2] 111, 242 [1925]; H. Rheinboldt u. M. Kircheisen, Journ. prakt. Chem. [2] 112, 187 [1926]; 113, 199, 348 [1926] (C. 1926 I, 2069, 2873; 1926 II, 1113, 2031); H. Rheinboldt in J. Houben, Methoden der organischen Chemie, Bd. I, 1925, S. 1169; P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., 1927, S. 265.

Sprung zwischen zwei Horizontalen der Auftaupunkte die Zusammensetzung der Verbindung.

Mit Hilfe dieser Methode wurden inzwischen von zahlreichen Autoren der verschiedensten Länder hunderte von Zustandsdiagrammen binärer Systeme rein organischer, organisch-anorganischer, sowie rein anorganischer Komponenten ermittelt. Der Vorteil unserer Methode liegt, außer in dem geringen Substanzverbrauch, wodurch viele Untersuchungen überhaupt erst ermöglicht wurden<sup>6)</sup>, vor allem darin, daß außer den Kurven der primären Krystallisation stets auch die eutektischen Horizontalen, die Umwandlungstemperaturen inkongruent schmelzender Verbindungen sowie die solidus-Kurven bei Mischkrystallsystemen bestimmt werden können, wodurch die Zuverlässigkeit der „Auftau-Schmelzmethode“ der der klassischen Methode der thermischen Analyse bei metallischen oder anderen gut wärmeleitenden Systemen angenähert wird. Das klassische Erstarrungsverfahren liefert dagegen, namentlich bei rein organischen binären Systemen, meist nur die Kurven der Temperatur der primären Krystallisation, wie z. B. aus den zahlreichen Untersuchungen der Schule R. Kremanns hervorgeht. Hierdurch sind diese Zustandsdiagramme mit einer Unsicherheit behaftet, die häufig die Entscheidung über die Zusammensetzung homogen sowie besonders inkongruent schmelzender Verbindungen unmöglich macht, wobei letztere bei schwach ausgeprägtem Umwandlungspunkt sogar völlig übersehen werden können und die bei einfachen eutektischen Systemen niemals eine Mischkrystallbildung nach Typ V ausschließt, oder zur Annahme einer inkongruent schmelzenden Verbindung an Stelle eines Mischkrystallsystems nach Typ VI Veranlassung geben kann.

Die praktische Ausführung unserer „Auftau-Schmelzmethode“ erfolgte ursprünglich in Schmelzpunktsröhrchen mit rundem Boden, die in einem geeigneten Heizbad langsam erhitzt werden. Der Schmelzvorgang wird mittels einer vor dem Heizbad angebrachten Lupe beobachtet, der „Auftaupunkt“ bei schräg auffallendem, der Schmelzpunkt bei durchfallendem, mattem, künstlichem Licht. Bei dem von uns angegebenen Schmelzpunktsapparat ist es möglich, gleichzeitig zwei Mischungsverhältnisse verschiedener Zusammensetzung unter übereinstimmenden Bedingungen zu untersuchen, was zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse u. U. erforderlich ist und in jedem Falle die Bestimmung der Auftaupunkte erleichtert. Um die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen fester und flüssiger Phase zu gewährleisten und die Ansammlung fester Partikelchen am Boden des Röhrchens zu verhindern, wird in dieses nach Überschreiten des Auftaupunktes ein mit einem Köpfchen versehener Glasfaden oder Platindraht eingeführt, und durch quirlende Bewegung desselben die Durchmischung des Systems besorgt. Die Gemenge der Substanzpaare werden, unter Verwendung eines Heizbades, durch vorsichtiges Verschmelzen der Komponenten in u. U. verschlossenen, Reagensröhrchen, in die sie direkt eingewogen werden, hergestellt, wobei für gute Durchmischung der Schmelze zu sorgen ist. Die Schmelze wird dann in ein Achatmörserchen übergeführt, fein gepulvert und im Exsiccator getrocknet. Bei unempfindlichen und nicht flüchtigen Stoffen können Einwaage, Verschmelzen und Pulvern in kleinen Porzellanschälchen erfolgen. Nach diesen Verfahren erzielt man im allgemeinen für Auftau- und Schmelzpunkt Werte, die innerhalb eines halben Grades gut reproduzierbar sind<sup>7)</sup>. Hierzu muß man sich jedoch in dem Verfahren heimisch fühlen und sich mit der Beobachtung der Erscheinung des Auftauens und Durchschmelzens vertraut gemacht haben. Es ist daher

<sup>6)</sup> Vergl. z. B. H. Lettré, A. 495, 41 [1932]. Wir haben die Auftau-Schmelzmethode auch zu einer ausgeprochenen Mikromethode ausgebildet, Journ. prakt. Chem. [2] 113, 348 [1926].

<sup>7)</sup> Zu Kontrollbestimmungen kann man u. U. das in den Schmelzpunktsröhrchen erstarrte Schmelzgut verwenden.

nicht ratsam, die Untersuchung eines unbekannten Systems sofort nach diesem Verfahren in Angriff zu nehmen, sondern ich möchte empfehlen, **zuerst** eines der von uns angegebenen und mit den Ergebnissen der Erstarrungsmethode verglichenen Beispiele nachzuarbeiten. Bei zersetzlichen Substanzen, bei denen die Bereitung der Gemenge durch Verschmelzen der Komponenten nicht möglich ist, kann man das Substanzpaar in einem Heizbad vorsichtig anschmelzen oder muß sich mit einem innigen Vermengen und Verreiben der Substanzen in einem Achatmörser begnügen. In diesen Fällen müssen die Substanzproben besonders langsam erhitzt werden; die Bestimmungen sind jedoch unsicherer und die Werte der Auftaupunkte weniger gut reproduzierbar.

Nach Vervollkommen der elektrischen Heizmikroskope wurden diese bald zur Ausführung des Verfahrens herangezogen. Als erster hat wohl H. Lettré<sup>8)</sup> auf die Verwendung des Heizmikroskops bei der „Auftau-Schmelzmethode“ hingewiesen. Seitdem haben verschiedene Autoren in ihren Veröffentlichungen ausdrücklich angegeben, daß sie sich der mikroskopischen Beobachtung (z. Tl. des Polarisationsmikroskops) bei der Untersuchung binärer Systeme nach diesem Prinzip bedienten, z. B. A. Lüttringhaus und K. Hauschild<sup>9)</sup>, H. Rheinboldt und S. Mathias<sup>10)</sup>, C. Weygand und Th. Siebenmark<sup>11)</sup>. Der Vorteil der mikroskopischen Beobachtung besteht hauptsächlich darin, daß man auch bei extremen Konzentrationen der einen Komponente sowie bei Mischungsverhältnissen, die in der Nähe der Zusammensetzung einer Verbindung liegen, den eutektischen Auftaupunkt meist übereinstimmend mit dem anderer Konzentrationen findet, während er bei der Beobachtung im Schmelzpunktsröhrchen in diesen Fällen oft etwas zu hoch erhalten wird, was u. U. zur irrtümlichen Annahme einer geringen begrenzten Mischkristallbildung (z. B. nach Typ V) Veranlassung geben könnte. Wir selbst kombinieren beide Beobachtungsmethoden, wodurch die Sicherheit der Bestimmungen erhöht wird<sup>12)</sup>. In speziellen Fällen muß jedoch die ausschließliche Beobachtung im Schmelzpunktsröhrchen beibehalten werden, z. B. bei Substanzpaaren, deren Zustandsdiagramm im Gebiet tiefer Temperaturen liegt<sup>13)</sup>, und bei solchen Stoffpaaren, bei denen es zur Ausbildung zweier flüssiger Schichten kommt, deren kritische Lösungstemperatur man nach unserer Methode ebenfalls bestimmen kann<sup>14)</sup>.

Die Notwendigkeit, bei der „Auftau-Schmelzmethode“ möglichst „schmelzpunktreine“ Substanzen zu verwenden, hat uns von Anfang an dazu geführt, den Erfolg der Reinigungsprozesse der Substanzen an Hand der Verringerung des Intervalls zwischen Auftau- und Schmelzpunkt zu verfolgen und den Reinheitsgrad der angewendeten Substanzen durch Angabe ihres Auftau- und Schmelzpunktes zu charakterisieren<sup>15)</sup>. Dies geht aus allen unseren Veröffentlichungen über binäre Systeme hervor. Wir haben ferner den Brauch angenommen, auch bei rein synthetischen und präparativen Arbeiten die Reinheit der erhaltenen Substanzen nach dem Intervall zwischen Auftau- und Schmelzpunkt zu beurteilen und beide Temperaturdaten in den Veröffentlichungen anzugeben<sup>16)</sup>.

<sup>8)</sup> H. Lettré, H. Barnbeck u. W. Lege, B. **69**, 1152 [1936].

<sup>9)</sup> B. **73**, 145 [1940].

<sup>10)</sup> B. **73**, 433 [1940].

<sup>11)</sup> B. **73**, 770 [1940].

<sup>12)</sup> Dasselbe Verfahren wenden Lettré u. Mitarbb. an; vergl. B. **69**, 1152, 1594 [1936]; **70**, 1410 [1937]; **71**, 416, 1225 [1938]; **73**, 386, 1150 [1940].

<sup>13)</sup> Vergl. z. B. L. Klemm, W. Klemm u. G. Schiemann, Ztschr. physik. Chem. [A] **165**, 379 [1933].

<sup>14)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 187 [1926].

<sup>15)</sup> Diese Ausführungen nehmen Bezug auf den letzten Absatz der Abhandlung von L. Kofler u. R. Wannenmacher. — Hinsichtlich der Möglichkeit ganz beträchtlicher Unreinheit angeblich reinsten Handelsprodukte vergl. das interessante Beispiel von „Diphenylenoxyd reinst“, das etwa 20 % Fluoren enthielt (A. Lüttringhaus u. K. Hauschild, B. **73**, 148 [1940]).

<sup>16)</sup> Vergl. z. B. Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 276 [1932]; B. **72**, 664, 666, 667 [1939].