

Quasi-eutektische Synkristallisation bei organischen Stoffgemischen: Dreistoffsysteme*.

Von A. Kofler (Innsbruck).

Mit 6 Abbildungen.

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

In zwei früheren Mitteilungen^{1, 2} wurden die Erstarrungsvorgänge bei unterkühlten organischen *Zweistoffgemischen* behandelt. Es wurde festgestellt, daß die *eutektische Synkristallisation* nur in unmittelbarer Nähe der eutektischen Temperatur an die eutektische Zusammensetzung gebunden ist; bei Unterkühlungen treten Abweichungen auf, die auf der relativen Änderung der Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) der beiden Komponenten beruhen. Die Abweichungen können sich in zwei Richtungen bewegen: 1. *Gleichzeitige Kristallisation* der Komponenten erfolgt statt bei einer bestimmten, nämlich der eutektischen Konzentration, in einem sich mit steigender Unterkühlung verbreiternden *Konzentrationsintervall*, das als *quasi-eutektischer Synkristallisationsbereich* (S. B.) bezeichnet wurde. 2. Der S. B. hat in Abhängigkeit von der Natur des Stoffgemisches eine gesetzmäßige Lage gegenüber dem eutektischen Mischungsverhältnis und erreicht in der Regel bei stärkerer Unterkühlung einen maximalen konstanten Wert.

Nach der Lage des S. B. lassen sich bei organischen Stoffgemischen drei Typen aufstellen.

Typus A: Der S. B. liegt vollständig außerhalb der eutektischen Konzentration.

Typus B: Der S. B. umfaßt Konzentrationen zu beiden Seiten des Eutektikums.

Typus C: Der S. B. liegt bei geringerer Unterkühlung außerhalb, bei stärkerer Unterkühlung zu beiden Seiten des Eutektikums.

Bisher wurde Typus A am häufigsten angetroffen, dann folgt Typus C und seltener Typus B. Natürlich erweise gibt es auch alle Übergänge zwischen den drei Typen³.

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

¹ A. Kofler, Ber. dtsch. chem. Ges., **76**, 391 (1943).

² A. Kofler, Ber. dtsch. chem. Ges., **77**, 110 (1943).

³ Eine ausführliche Darstellung erfolgt an anderer Stelle.

Messungen über die K. G. in binären und ternären organischen Mischungen wurden von *Tammann* und *Botschwar*⁴ ausgeführt und die Feststellung gemacht, daß bei Unterkühlung sich die Kurven der primären K. G. und der eutektischen K. G. nicht mehr in einem Punkt treffen, sondern sich in einem längeren Konzentrationsintervall berühren. Bei stärkerer Unterkühlung wird ein konstanter Zustand erreicht, ähnlich wie bei Unterkühlung reiner Stoffe⁵. In allen von *Tammann* und *Botschwar*⁴ beschriebenen Fällen organischer Stoffgemische wurde das „Gebiet der konstanten K. G.“ als den eutektischen Punkt *umgebend* beschrieben.

Die eigenen früheren, in den beiden ersten Mitteilungen^{1, 2} angeführten Untersuchungen sowie die Bezeichnung „quasi-eutektischer Synkristallisationsbereich“ erfolgten ohne Kenntnis der Ergebnisse von *Tammann* und *Botschwar*⁴. Die jetzigen Untersuchungen brachten teils Übereinstimmungen, teils Differenzen mit der Arbeit der beiden Autoren. Übereinstimmend ist die Feststellung der Verbreiterung des Konzentrationsintervalls gleichzeitiger Kristallisation im unterkühlten Zustand. Bezüglich der Lage des S. B. gegenüber der eutektischen Konzentration wurden jedoch Differenzen gefunden. Nach *Tammann* und *Botschwar*⁴ *umgibt* in den untersuchten Fällen, d. i. in den Systemen Acetanilid : 2,4-Dinitrophenol, Azobenzol : Benzil und Acetanilid : 2,4-Dinitrophenol : Benzil das „Gebiet der konstanten K. G.“ den eutektischen Punkt. Nach unseren Untersuchungen gilt dies nur für Acetanilid : 2,4-Dinitrophenol (Typus C), während bei den beiden anderen Systemen (dem Typus A entsprechend) nicht nur das „Gebiet der konstanten K. G.“, sondern der ganze S. B. bei allen Unterkühlungsgraden außerhalb des eutektischen Punktes liegt (siehe weiter unten).

In folgendem werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Dreistoffsystemen mitgeteilt. Die Lage des Bereiches der ternären quasi-eutektischen Synkristallisation ist von dem Verhalten der entsprechenden Zweistoffsysteme abhängig. Die binären quasi-eutektischen Synkristallisationsbereiche (bin. S. B.) stellen im Dreistoffsysteem gebirgsartige Räume dar, deren Basisflächen abhängig sind von dem Unterkühlungsgrad und deren Kämme mit den Kurven der binären eutektischen Kristallisation zusammenfallen. Der Bereich, in dem sich diese drei bin. S. B. überschneiden, entspricht dem ternären quasi-eutektischen Kristallisationsbereich (tern. S. B.)

Zur Erleichterung der räumlichen Vorstellung der Synkristallisationsgebiete ist es von Vorteil, sich die Verhältnisse an Modellen aus irgend einem plastischen Material vor Augen zu führen.

Zur Untersuchung kamen die beiden Dreistoffsysteme: Azobenzol : Acenaphthen: Benzil und 2,4-Dinitrophenol : Acetanilid : Benzil. Die Lage der eutektischen Punkte, sowohl im Zweistoff- als auch im Dreistoffsysteem, läßt sich in vorteilhafter Weise mittels der Kontaktmethode^{6, 7, 8} ermitteln. Bei binären Systemen werden Kontaktpräparate der Komponenten

⁴ G. *Tammann* und A. *Botschwar*, Z. anorg. Chem. **157**, 27 (1926).

⁵ G. *Tammann*, Z. physik. Chem. **81**, 171 (1912).

⁶ A. *Kofler*, Z. physik. Chem. (A) **187**, 363 (1941).

⁷ A. *Kofler*, Naturwiss. **31**, 553 (1943).

⁸ L. *Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Z. Ver. Dtsch. Chem. Beih. **46** (1942). A. *Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck 1947.

mit einer Mischung der als eutektisch betrachteten Konzentration hergestellt und aus dem Verhalten während des Erwärmens erkannt, ob die betreffende Mischung wirklich der eutektischen Zusammensetzung entspricht, oder ob sie vom eutektischen Punkt abweicht.

In ternären Systemen werden Kontaktpräparate einer Komponente mit entsprechenden Zweistoffgemischen der beiden anderen Komponenten dazu verwendet, um die Lage des jeweiligen Schnittes im Konzentrationsdreieck festzustellen⁹. Nur in den Schnitten, die durch den ternären Punkt gehen, fällt das ternäre Eutektikum in der Mischzone mit dem binären zusammen; in anderen Schnitten wird ein Temperaturintervall zwischen dem Schmelzen des ternären Eutektikums und dem vollständigen Durchschmelzen eines Streifens im Kontaktpräparat verzeichnet. Wenn auf diese Weise die von zwei Reinsubstanzen zu den entsprechenden Mischungen der beiden anderen Komponenten liegenden Schnitte, die das ternäre Eutektikum enthalten, festgestellt sind, ergibt sich aus ihrem Schnittpunkt der ternäre eutektische Punkt. Zur Kontrolle wird auch der von der dritten Reinkomponente ausgehende Schnitt durch den ternären Punkt gesucht und ferner auch Kristallivate der in Frage kommenden Konzentration mikroskopisch am Heiztisch untersucht. Soll das Gemisch dem ternären Eutektikum entsprechen, so darf keiner der drei Stoffe bei Beginn des eutektischen Schmelzens vollständig verschwinden, sondern es müssen alle drei Komponenten nebeneinander zu erkennen sein und sich gleichartig verhalten. Vollständiges Durchschmelzen wird dabei allerdings erst einige Grade oberhalb der eutektischen Temperatur erreicht, da die Korngröße auch bei rascher Kristallisation noch immer viel zu groß ausfällt, um ein scharfes Schmelzen bei der ternären eutektischen Temperatur zu gewährleisten. Wenn man aber nach Schmelzbeginn durch Hin- und Herbewegen des Deckglases für ständige Durchmischung sorgt, schmilzt ein eutektisches Gemisch auch bei der eutektischen Temperatur durch.

Azobenzol : Acenaphthen : Benzil.

Die Koordinaten der eutektischen Punkte der binären Mischungen sind:

Azobenzol : Acenaphthen 47° und 34% Acenaphthen²;

Azobenzol : Benzil 52° und 38% Benzil;

Acenaphthen : Benzil 63° und 57% Benzil.

Wie bereits oben erwähnt, weicht unsere Angabe für das Eutektikum bei Azobenzol : Benzil mit 38% Benzil von der Angabe von *Tammann* und *Botschwar* mit 45% beträchtlich ab. Die binären quasi-eutektischen Synkristallisationsfelder sind aus Abb. 1 ersichtlich. Bei geringerer Unterkühlung um etwa 10° liegt in zwei Fällen der bin. S. B. außerhalb der eutektischen Konzentration; bei Unterkühlung auf Raumtemperatur bleibt nur im System Azobenzol : Benzil der bin. S. B. außerhalb der eutektischen Zusammensetzung.

⁹ A. Kofler, Z. Elektrochemie 51, 38 (1945).

Der ternäre Punkt liegt bei 39° und 28 % Benzil, 46 % Azobenzol, 26 % Acenaphthen. Der Bereich der tern. S. bei Raumtemperatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Seine Lage außerhalb des ternären Punktes ist durch die bei Unterkühlung rasch steigende K. G. des Azobenzols bedingt.

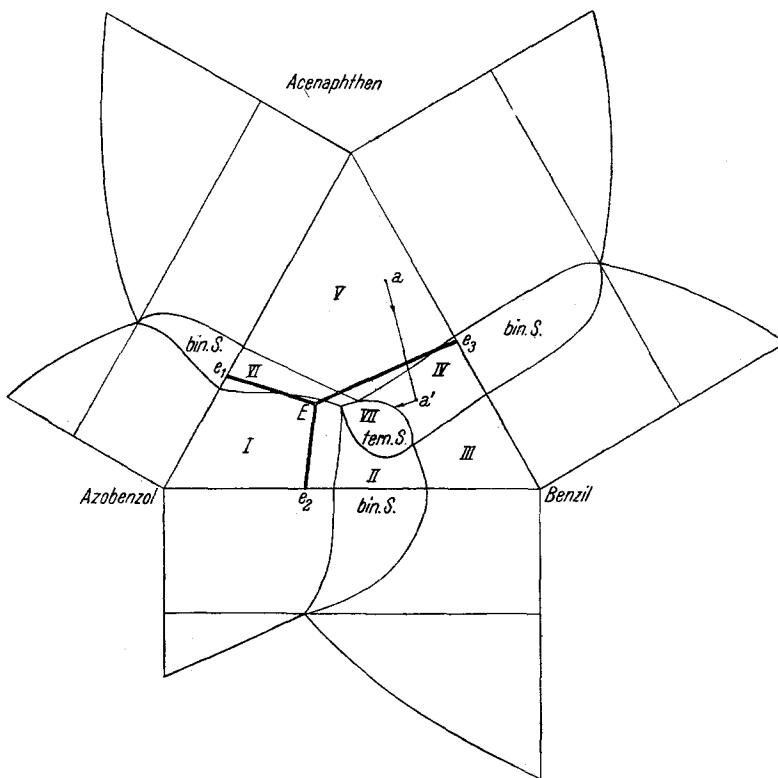


Abb. 1. Dreistoffsystème Azobenzol : Acenaphthen : Benzil. Bereich der bin. und tern. Synkristallisation bei Unterkühlung auf 20° .

Das Konzentrationsdreieck wird durch die verschiedenen Kristallisationsbereiche in 7 Teile zerlegt, die sich durch verschiedene Zahl der Kristallisationsakte unterscheiden. In den Räumen I, III und IV besitzt bei allen Graden der Unterkühlung die jeweilig angrenzende Komponente die höchste K. G., so daß sie bei Impfung mit dem ternären Gemisch vorausseilt. Impft man z. B. ein Gemisch der Zusammensetzung a des Bereiches V der Abb. 1 bei Unterkühlung auf 20° mit dem ternären Gemisch, so kristallisiert primär Acenaphthen aus. Die Zusammensetzung der Restschmelze verschiebt sich dabei in der Richtung des Pfeiles in das Gebiet IV gegen a'. Bei Gegenwart der zweiten Komponente bildet sich nun als zweite Folge ein binäres Synkristallisat von Acenaphthen und Benzil,

durch dessen Ausscheidung die Restschmelze entsprechend dem nach links gehenden Pfeil gegen das Gebiet VII, dem tern. S. B. geändert wird. Nunmehr entsteht als dritter Kristallisationsakt ein ternäres Synkristallisat. Impft man hingegen Gemische der Bereiche II, IV und VI mit dem ternären Gemisch, so entsteht in jedem der drei Bereiche sofort ein Synkristallisat der entsprechenden zwei Komponenten, dem nach Anreicherung der dritten Komponente bis zur entsprechenden Konzentration als sekundärer Vorgang die ternäre Synkristallisation folgt. Im Bereich VII kommt es nur

zu einem einzigen Kristallisationsvorgang, der ternären quasi-eutektischen Synkristallisation.

Abb. 2 stellt die Verhältnisse der bin. S. B. und des tern. S. B. bei geringerer Unterkühlung (auf 50°) dar. Bei weiterer Annäherung an die eutektische Temperatur, d. i. bei geringerer Unterkühlung, wird natürlich der tern. S. B. immer kleiner, um sich bei der eutektischen Temperatur auf einen Punkt zu reduzieren. Der tern. S. B. besitzt in dem vorliegenden Dreistoffsysteem etwa die Form eines Hornes, das ungefähr bei Raumtemperatur gerade wird und seinen größten Querschnitt (Bereich der konst. K. G. nach *Tammann*) erreicht.

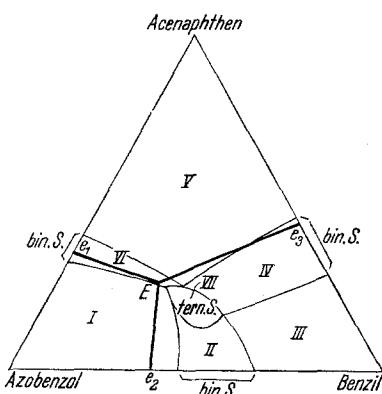


Abb. 2. Dreistoffsysteem Azobenzol : Acenaphthen : Benzil. Bereich der bin. und tern. Synkristallisation bei Unterkühlung auf 50°.

Die Grenzen der Synkristallisationsbereiche lassen sich nicht nach allen Seiten mit gleicher Schärfe ermitteln, was auch schon bei der Untersuchung binärer Systeme² betont wurde. In dem vorliegenden Dreistoffsysteem gelingt die Bestimmung in den an Azobenzol angrenzenden Konzentrationsgebieten am besten, da hier der räumliche bin. S. B. steil abfällt, bzw. ein z. T. überhängendes „Gebirge“ darstellt. Bei der Untersuchung der Konzentrationsgebiete II, IV und VI ist besondere Aufmerksamkeit deshalb notwendig, weil die Entscheidung, ob die ablaufende Synkristallisation nur 2 Komponenten erfaßt, also binär ist, oder ob alle drei Komponenten beteiligt sind, manchmal Schwierigkeiten bereiten kann.

Acetanilid : 2,4-Dinitrophenol : Benzil.

Eutektika der binären Mischungen (Abb. 3, 4, 5):

2,4-Dinitrophenol : Acetanilid 79° und 47% Acetanilid;

Acetanilid : Benzil 77° und 68% Benzil;

2,4-Dinitrophenol : Benzil 69° und 63% Benzil.

Im letzten System wurde wiederum eine größere Abweichung unserer Ergebnisse mit den Angaben von *Tammann* und *Botschwar*⁴ gefunden; die eutektische Konzentration liegt nämlich nicht bei 50, sondern bei 63% Benzil.

Als Koordinaten des ternären Punktes wurden 60^0 und 45% Benzil, 33% Dinitrophenol, 22% Acetanilid gefunden. Diese Werte weichen ebenfalls beträchtlich von den Angaben der oben genannten Autoren ab, die als Konzentration des ternären Punktes 25% Benzil, 45% Dinitrophenol und 30% Acetanilid angeben. In Abb. 6 stellen die stark ausgezogenen

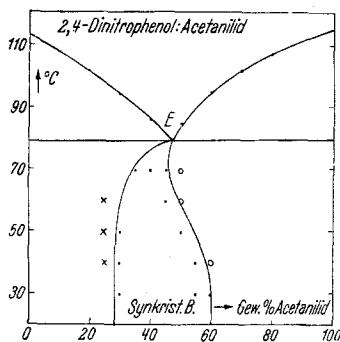


Abb. 3. 2,4-Dinitrophenol : Acetanilid.
Quasi-eutekt. Synkristallisationsbereich.

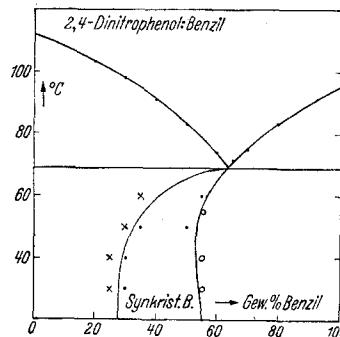


Abb. 4. 2,4-Dinitrophenol : Benzil.
Quasi-eutekt. Synkristallisationsbereich.

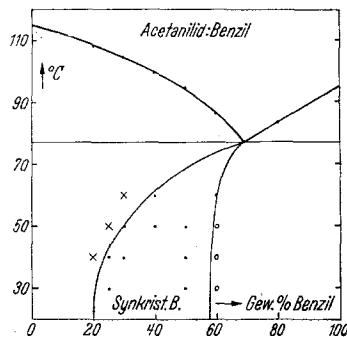


Abb. 5. Acetanilid : Benzil.
Quasi-eutekt. Synkristallisationsbereich.

Linien die Projektionen der binären eutektischen Kurven dar; die dünner ausgezogenen Kurven begrenzen die oben beschriebenen 7 Teilgebiete des Konzentrationsdreiecks bei Unterkühlung auf 20^0 , die gestrichelten Linien bei Unterkühlung auf 50^0 . Unser Befund zeigt ein besonders starkes Abweichen des tern. S. B. bei Unterkühlung auf Raumtemperatur von der Projektion des ternären Punktes; auch bei 50^0 erreicht der ternäre S. B. noch nicht die ternäre Konzentration, was auf das starke Herausfallen zweier bin. S. B. (Acetanilid : Benzil und Dinitrophenol : Benzil)

zurückzuführen ist. Die Lage des von uns bei 20° gefundenen tern. S. B. stimmt (außer einer Verbreiterung) mit dem von *Tammann* und *Botschwar*⁴ gefundenen Bereich der konstanten K. G. überein. Während aber der ternäre Punkt obiger Autoren (\times der Abb. 6) innerhalb dieses

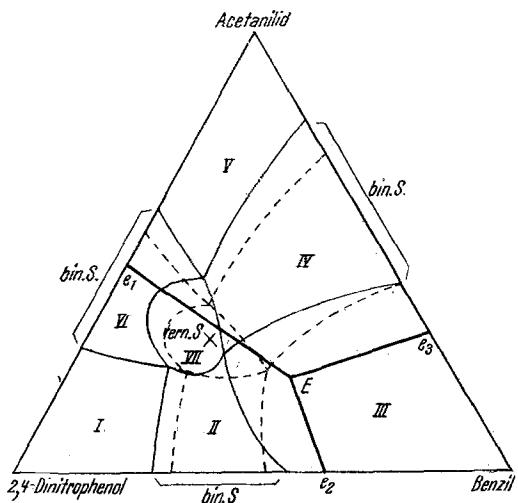


Abb. 6. Dreistoffsyst. 2,4-Dinitrophenol : Acetanilid : Benzil. Bereich der bin. und tern. Synkristallisation bei 20° (—); bei 50° (—). X Tern. Eutekt. nach Tammann und Botschwar.

Gebietes verlegt wird, befindet er sich in Wirklichkeit ziemlich weit außerhalb desselben.

Die Erniedrigung der K. G. der ternären Mischungen ist in diesem System besonders stark hervortretend, was bereits von *Tammann* und *Botschwar*⁴ betont wurde.