

Zur Mischkristallbildung in der isomorphen Gruppe: Anthracen, Phenanthren, Carbazol und Fluoren

Von

M. Brandstätter-Kuhnert und H. Weiß

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck

Mit 8 Abbildungen

(*Eingegangen am 8. Mai 1957*)

Entgegen den Ergebnissen der Makro-Thermoanalyse konnten bei der thermomikroskopischen Untersuchung der binären Systeme von Anthracen, Phenanthren und Carbazol keine einfachen Isomorphiebeziehungen gefunden werden. Auch die Systeme dieser drei Stoffe mit Fluoren erfuhrn Korrekturen. Mit einer Ausnahme treten in allen Diagrammen Peritektika auf. Zur Untersuchung gelangten die Systeme:

Phenanthren-Carbazol: $P = 7\%$ Carbazol und 122° .

Anthracen-Carbazol: $P = 66\%$ Carbazol und 224° ;

Min. = 5% Carbazol und 214° .

Fluoren-Anthracen: $P_1 = 8\%$ Anthracen und 118° ;

$P_2 = 58\%$ Anthracen und 188° .

Fluoren-Carbazol: Typ I Roozeboom.

Die Systeme Phenanthren-Anthracen und Phenanthren-Fluoren waren bereits mikro-thermoanalytisch untersucht^{4, 6}.

Mit Acridin, das ebenfalls in der Literatur als lückenlos mischbar mit den drei genannten Stoffen gilt, konnten keine Isomorphiebeziehungen gefunden werden. Die drei Diagramme weisen Eutektika auf.

Phenanthren-Acridin: $E = 44\%$ Acridin und 62° .

Acridin-Anthracen: $E = 4\%$ Anthracen und 107° .

Acridin-Carbazol: $E = 13\%$ Carbazol und $105,5^\circ$.

Es wird noch das System Diphenyl-Fluoren beschrieben, das ein Peritektikum (49% Fluoren und 79°) und ein Minimum besitzt.

Als klassisches Beispiel für organische Stoffe mit kontinuierlicher Mischkristallbildung galt bisher die Gruppe Anthracen, Phenanthren, Carbazol. Nachdem *Garelli*¹ und später *Pascal*² für die drei binären Systeme Mischkristallbildung nach Typ. I (Roozeboom) gefunden hatten, wurden sie immer wieder zitiert, wenn isomorphe Stoffe mit lückenloser Mischkristallbildung aufgezeigt werden sollten. *Pascal* hat außerdem auch das ternäre System aufgenommen und es ebenfalls als lückenlos mischbar beschrieben.

1952 wurden die binären Systeme von *Kravchenko* und *Eremenko*³ neuerdings bearbeitet, wobei in die Untersuchungen auch Fluoren einbezogen wurde, dessen thermodynamisches Verhalten im Gemisch mit Phenanthren der eine von uns schon früher beschrieben hat⁴. Da uns die Originalliteratur zur Arbeit von *Kravchenko* und *Eremenko* leider nicht zur Verfügung stand, war es uns nicht möglich, aus den sich widersprechenden Angaben im Chem. Zbl. und in den Chem. Abstr. ein genaues Bild von den Resultaten zu machen. Aus beiden Referaten ist eindeutig zu entnehmen, daß die Systeme Phenanthren-Fluoren, Anthracen-Carbazol und Anthracen-Phenanthren als kontinuierlich mischbar angegeben wurden. Im Chem. Zbl. wird dieser Gruppe noch das System Fluoren-Carbazol zugeordnet, während die beiden übrigen Systeme Anthracen-Fluoren und Phenanthren-Carbazol nach diesem Referat von den Autoren mit je einem peritektischen Punkt beschrieben sind. Nach dem Referat in den Chem. Abstr. tritt im System Phenanthren-Carbazol eine kontinuierliche Mischkristallreihe auf. Hier werden die beiden Systeme Fluoren-Anthracen und Fluoren-Carbazol als peritektische Typen beschrieben.

Unsere Untersuchungen, die mit Hilfe des Heizmikroskops nach den Methoden von *Kofler*⁵ geführt wurden, erbrachten in allen Fällen neue Ergebnisse. Von den 6 Systemen, die vorerst hier diskutiert werden sollen, sind zwei bereits mit mikroskopischen Methoden untersucht, das System Fluoren-Phenanthren⁴, bei dem drei Kristallphasen gefunden wurden (stabilisierte Zwischenphase) und Phenanthren-Anthracen⁶, das einen peritektischen Punkt besitzt. Es waren also noch vier binäre Systeme dieser Gruppe zu untersuchen.

¹ *F. Garelli*, Gazz. chim. ital. **24**, II, 263 (1894); ref. Chem. Zbl. **1894** II, 771. — *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl., Bd. I, S. 697. Berlin. 1923.

² *P. Pascal*, Bull. soc. chim. France **29**, 644 (1921); ref. Chem. Zbl. **1921** III, 1283.

³ *M. Kravchenko* und *A. P. Eremenko*, Zhur. Priklad. Khim. **25**, 662 (1952); ref. Chem. Abstr. **47**, 9742 (1953).

⁴ *M. Brandstätter*, Mh. Chem. **81**, 806 (1950).

⁵ *L. und A. Kofler*, Thermo-Mikromethoden. Innsbruck: Universitäts-Verlag Wagner. 1954.

⁶ *A. Kofler*, Mh. Chem. **86**, 301 (1955).

Phenanthren-Carbazol

Der Kniek in der Liquiduskurve ist so schwach ausgeprägt, daß das nach der Makromethode erhaltene Ergebnis, wonach eine kontinuierliche Mischkristallreihe vorliegen soll, ohne weiteres verständlich ist. Vor allem war es das Kontaktpräparat, das, wie in allen hier beschriebenen Fällen, einen wesentlichen Beitrag zur Erkenntnis der Zweiphasigkeit des Kristallisationsablaufes leistete. Läßt man nämlich ein vollständig geschmolzenes Kontaktpräparat auf dem Heiztisch langsam abkühlen, so sieht man nach spontaner Kristallisation des reinen Carbazols die Kristalle langsam in die Mischschmelze hineinwachsen. Die Kristalle wachsen aber nicht durch, sondern es tritt trotz kontinuierlicher Abkühlung ein kurzer Wachstumsstillstand auf, worauf sich plötzlich an der Kristallfront des Carbazols durch Keiminduktion neue Kristalle bilden, die rasch die restliche Mischzone durchwachsen und das reine Phenanthren zur Kristallisation bringen. Es können also eindeutig zwei Phasen unterschieden werden, Kristalle des Phenanthrentyps und des Carbazoltyps. Das System ist dem Typ. IV nach Roozeboom zuzuordnen.

Die Aufnahme des Diagramms stieß auf Schwierigkeiten, die durch den hohen Schmp. des Carbazols, verbunden mit starker Flüchtigkeit, bedingt waren. So mußten wir, wie früher schon bei der Mikro-Thermoanalyse von Campher und ähnlichen Stoffen, zwei Methoden kombinieren⁷. In den niederen Temperaturbereichen, in denen die Umwandlung zu beobachten war, arbeiteten wir mit Objektträger-Deckglaspräparaten, die in einer Silikonkammer⁵ eingeschlossen waren. Bei höheren Temperaturen versagte diese Methode und wir verwendeten zugeschmolzene Kapillarröhrchen, die ebenfalls unter dem Mikroskop erhitzt wurden. Auf diese Weise wurden die Punkte der Liquiduskurve bestimmt. Die Schwierigkeiten, die sich bei der Bestimmung der Punkte für die Soliduskurve ergaben, konnten leider nicht ganz überwunden werden. Bis zu 50% Gehalt an Carbazol konnte der Schmelzbeginn der Gemische auf der Heizbank⁸ bestimmt werden, bei Mischungen mit höherem Carbazolgehalt versagte diese Methode und der Schmelzbeginn konnte nur ungefähr an den Kapillarröhrchen ermittelt werden. Die Breite der Mischungslücke und der rechte Teil der Soliduskurve konnte daher nicht exakt festgelegt werden.

Gew.-% Carbazol:	0,	5,	6,	7,	8,	10,	12,	15,	20,
Schmp. ° C:	99,	115,	119,	120,	133,	141,	145,	154,	164,
Gew.-% Carbazol:	25,	30,	40,	50,	60,	70,	80,	90,	100,
Schmp. ° C:	174,	183,	198,	207,	216,	224,	231,5,	237,5,	244.

Das Peritektikum liegt bei 7% Carbazol und 122°.

Das Auftreten eines Typ. IV (Roozeboom) ist in dem System Phenanthren-Carbazol auf Isodimorphie zurückzuführen. Obwohl der peritektische Punkt bei 7% Carbazol liegt, kann bei 10% Carbazol noch gut

⁷ M. Brandstätter und H. Wachter, Mh. Chem. 87, 595 (1956).

⁸ L. und W. Kofler, Mikrochem. 34, 374 (1949).

der Schmelzpunkt der Phenanthrenphase bestimmt werden. Die Umwandlung in die Carbazolphase erfolgt langsam; die Kristalle des Phenanthrentyps, die in Form von Blättchen, Spiralen und sichelförmigen Gebilden vorliegen, werden von den Kristallen des Carbazoltyps, die als helle, flächenhafte Kristalle auftreten, aufgezehrt. Bei spontaner Kristallisation durch Auflegen auf eine kalte Unterlage entsteht aus der Mischschmelze bis zu 70% Carbazol noch die Phenanthrenphase, die dann bei der peritektischen Temperatur umgewandelt wird.

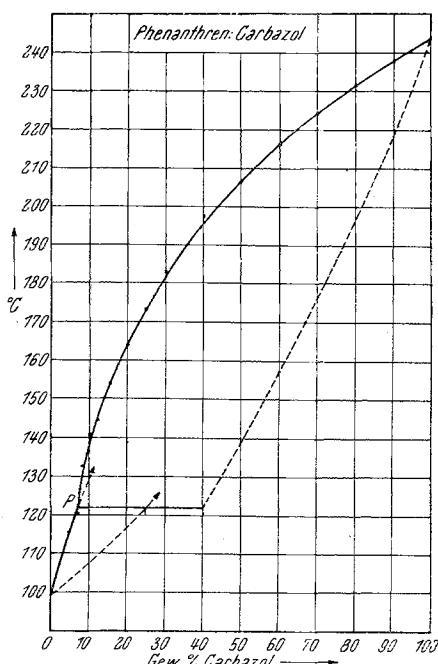


Abb. 1. Phenanthren-Carbazol

Eine der Umwandlung optisch ähnliche Erscheinung kann vor allem in den phenanthrenreichen Mischkristallen unterhalb der peritektischen Temperatur beobachtet werden. Derartige Umlagerungen wurden von *A. Kofler* an Mischkristallen von KNO_3 - NaNO_3 und Phenanthren-Anthracen beschrieben. *A. Kofler*⁶ betrachtet diese „periodischen Umlagerungen“ als Vorgänge, die den zwischen der Solidus- und der Liquiduskurve notwendigen Konzentrationsausgleich durch Auflösung und Neubildung von Kristallen unterstützen. Es handelt sich dabei um keinen Phasenwechsel.

Besonders an den Korngrenzen der flächig ausgebreiteten Kristalle treten nach dem Beginn des Schmelzens (Soliduskurve) neue Kristallbildungen auf, die vor allem spiralige Formen zeigen. Sowohl Phenanthren als auch Carbazol gehören zu den Stoffen, bei denen aus der Dampfphase Spiralwachstum festgestellt wurde⁹. Auch beim Abkühlen der Mischschmelze konnte sehr dünnsschichtiges Spiralwachstum beobachtet werden, so daß auch mit einem spiraligen Aufbau des ursprünglichen Kristallisates gerechnet werden kann. Allerdings liegt die Schichtdicke größtenteils unter der Erfassungsgrenze des Mikroskops. Es ist daher anzunehmen, daß zwischen den als Wachstumsspiralen bezeichneten Kristallbildungen und den von *A. Kofler* entdeckten Umlagerungsspiralen

⁹ M. Brandstätter, Z. Elektrochem. 57, 438 (1953).

kein prinzipieller Unterschied besteht. Das Spiralwachstum ist eben der optimale Wachstumsmechanismus für Realkristalle, der ein Wachsen mit geringstem Energieverbrauch zuläßt.

Anthracen-Carbazol

Auch hier war es vor allem das Kontaktpräparat, das Aufschluß über den Verlauf der Schmelzkurve gab. Wird ein Kontaktpräparat erhitzt, so ist etwa 1° unter der Schmelztemperatur des reinen Anthracens das Schmelzen eines Minimumstreifens zu beobachten. Erhitzt man nun über den Schmp. des Carbazols hinaus und läßt dann langsam abkühlen, so bilden sich vorerst spontan Kristalle des reinen Carbazols, die nur ein Stück in die Mischzone vorwachsen. Bei 224° erfolgt Bildung einer neuen Phase durch Keiminduktion an der Kristallfront der Carbazolmischkristalle. Diese neuen Kristalle wachsen dann auch in die reine Anthracenschmelze vor; sie gehören also dem Anthracentyp an.

Die Keiminduktion ist gerade bei diesem Beispiel schwer vom isomorphen Fortwachsen der Kristalle zu unterscheiden und es bedarf großer Geübt-heit, um hier eindeutig den Phasenwechsel festzustellen. Die Kristallisationsversuche wurden bei äußerst langsamer Abkühlung vorgenommen.

Die Aufnahme dieses Systems wurde ebenfalls durch die große Flüchtigkeit der Substanzen und die hohen Temperaturen, bei denen die Schmelzpunkte liegen, sehr erschwert. Es konnte nur im Kapillarröhrchen gearbeitet werden, wobei nur die Punkte der Liquiduskurve genau zu bestimmen sind, während die Soliduskurve aus mehreren stark streuenden Ablesungen ermittelt wurde.

Gew.-% Carbazol:	0,	2,	4,	6,	10,	20,	30,
Schmp. °C	215,	214,5,	214,	214,5,	215,	217,	219,
Gew.-% Carbazol:	40,	50,	60,	70,	80,	90,	100.
Schmp. °C:	220,5,	222,5,	223,5,	228,	234,	239,5,	244.

Das Schmelzdiagramm besitzt einen peritektischen Punkt bei 66% Carbazol und 224° und außerdem ein Minimum bei 5% Carbazol und 214° . Die Festlegung der markanten Punkte erfolgte mit Hilfe von Kontaktpräparaten der Gemische.

Fluoren-Anthracen

Dieses System wurde von Kravchenko und Eremenko³ erstmalig bearbeitet und das Auftreten eines Peritektikums festgestellt. Die Verfasser nehmen zwei Mischkristallreihen an.

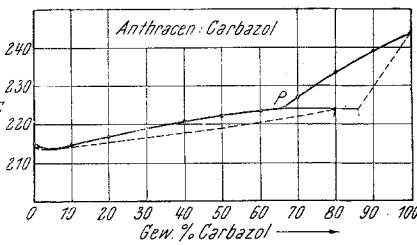


Abb. 2. Anthracen-Carbazol

Unsere Untersuchungen führten zur Feststellung von drei Kristallphasen, wobei die stabilisierte Zwischenphase den größten Bereich einnimmt.

Das Kontaktpräparat gibt Aufschluß über die etwas komplizierten Verhältnisse in diesem System. Läßt man die Anthracenkristalle bei sehr langsamem Temperaturabfall in die Mischschmelze vorwachsen, so kann man bei 188° die Bildung einer neuen Kristallphase entlang der Kristallfront des Anthracens erkennen. Diese neuen Mischkristalle, die sich im Habitus kaum von der Anthracenphase unterscheiden, wachsen bei stetigem Sinken der Temperatur in der Mischzone weiter. Bei 118° erfolgt deutlich sichtbar eine neuerliche Keiminduktion einer dritten Phase, die den Fluorenyp darstellt. Während der peritektische Punkt auf der Fluorenseite auch im Diagramm deutlich zum Ausdruck kommt, ist das zweite Peritektikum so wenig signifikant, daß es ohne mikroskopische Untersuchung nicht aufgefunden werden kann. Die Bildung der Anthracenphase aus der Zwischenphase ist sehr schön an einer Mischung von 40% Fluoren und 60% Anthracen zu sehen.

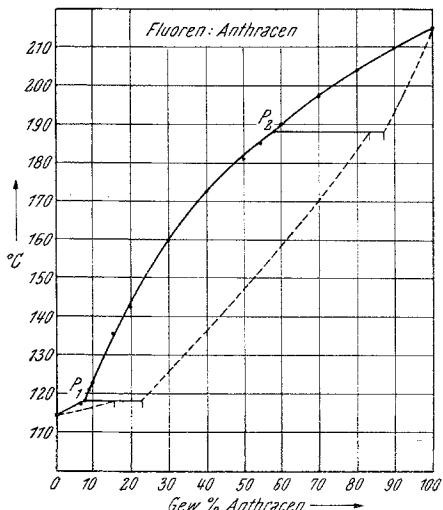


Abb. 3. Fluoren-Anthracen

Neben den Restkristallen der Zwischenphase fallen aus der Schmelze bei der peritektischen Temperatur längliche spindelförmige Kristalle mit lebhaften Interferenzfarben aus. Diese zehren dann die restlichen Kristalle der Zwischenphase auf. Die Zwischenphase, die im Bereich von 8% bis 58% Anthracen stabil ist, kann bei ihrer Entstehung sehr gut an einer Mischung mit 10% Anthracen verfolgt werden. Während das ursprünglich in der Fluorenphase vorliegende Kristallisat, das sich während des Erhitzens zu kleinen Blättchen und sichelförmigen Kristallen umgelagert hat, schmilzt, bilden sich neue Kristalle der Zwischenphase, die sich flächenhaft ausbreiten.

Die Punkte für die Liquiduskurve dieses Systems wurden in den höheren Temperaturbereichen wieder in Kapillarröhren bestimmt. Die nähere Untersuchung der Kristallisate erfolgte in der Silikonkammer.

Gew.-% Anthracen: 0, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30,
Schmp. °C: 114, 117, 118, 121, 122, 137, 142, 159,5,

Gew.-% Anthracen: 40, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 100.
 Schmp. °C: 172,5, 181, 185, 190, 197, 204, 209, 215.

Das Diagramm zeigt zwei peritektische Punkte. P_1 liegt bei 8% Anthracen und 118°, P_2 bei 58% Anthracen und 188°.

Fluoren-Carbazol

Auch dieses System ist in der Arbeit von *Kravchenko* und *Eremenko*³ enthalten, da sich aber in diesem Fall die uns zur Verfügung stehenden Literaturreferate widersprechen, können wir dazu nicht Stellung nehmen.

Nach den Erfahrungen an den übrigen Substanzpaaren dieser Gruppe hätten wir auch in diesem System keine durchlaufende Mischkristallreihe erwartet. Es ist uns aber nicht gelungen, ein Peritektikum nachzuweisen, sondern es scheint hier ein Typ. I nach *Roozeboom* vorzuliegen.

Gew.-% Carbazol: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100.
 Schmp. °C: 114, 152, 174, 189, 200,5, 209, 217, 224, 231, 238, 244.

Die Mischkristalle dieser Stoffe zeigen wieder deutlich periodische Umlagerungen, die wohl durch das breite Schmelzintervall (zwischen Solidus- und Liquiduskurve) eine maximale Differenz von über 40° sehr begünstigt sind. Nach Einsetzen des Schmelzvorganges verdicken sich die Kristallränder, stülpen sich zu Blättchen vor und wachsen vielfach in Form von Spiralen, die mehrere Windungen besitzen. Da derartige Spiralen häufig an einem Ende von einer anderen Spirale aufgezehrt werden, während sie selbst noch im Wachsen begriffen sind und sich die Neubildung von Kristallen bei steigender Temperatur nach einiger Zeit wiederholt, kann diese Erscheinung trotz größter Ähnlichkeit mit Umwandlungsvorgängen doch von diesen unterschieden werden.

Die isomorphe Gruppe Anthracen-Phenanthren-Carbazol wurde von *Pascal*^{2, 10} durch Einbeziehung von *Acridin* um eine Substanz erweitert.

¹⁰ *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl., Erg.-Bd. III, S. 566. Berlin. 1935.

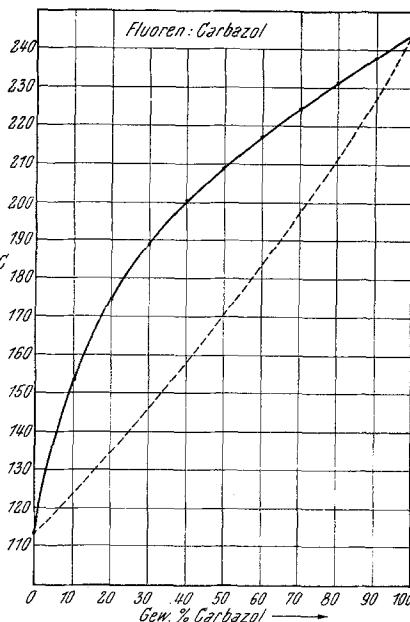


Abb. 4. Fluoren-Carbazol

Pascal fand mit Acridin ebenfalls kontinuierliche Mischkristallreihen (Typ. III Roozeboom). Während in den anderen Fällen die Abweichung der früheren Untersuchungen von unseren Resultaten sehr verständlich ist, da die Kristallisationsverhältnisse zum Teil kompliziert sind und es vielfach unmöglich erscheint, ohne thermomikroskopische Methoden die Beziehungen der Stoffe zueinander aufzuklären, sind bei diesen drei Systemen mit Acridin die offensichtlich falschen Ergebnisse von früher überraschend. Wir konnten nämlich in keinem Fall auch nur geringe Mischbarkeit finden, vielmehr kamen wir zu dem Schluß, daß in allen drei Systemen ein Eutektikum auftritt.

Von Acridin sind fünf Modifikationen bekannt¹¹. Während sich vier durch die Schmelzpunkte kaum unterscheiden lassen, sie schmelzen alle

zwischen 110 und 109°, hebt sich Mod. V durch einen tieferen Schmp. (106°) etwas ab. Für unsere Untersuchungen hier kamen nur Mod. I und V in Betracht.

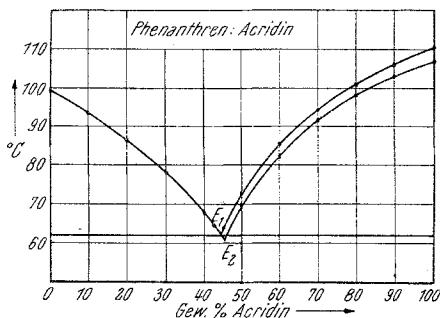


Abb. 5. Phenanthren-Acridin

und Mod. V bestimmen. Auch an den Gemischen können ab 45% Acridin jeweils zwei Schmelzpunkte festgestellt werden.

Gew.-% Acridin:	0,	10,	20,	30,	40,	43,	46,
Schmp. Mod. I °C:	99,	93,5,	87,	78,5,	68,5,	65,	64,

Gew.-% Acridin:	50,	60,	70,	80,	90,	100.
Schmp. Mod. I °C:	72,5,	85,5,	94,	101,	106,5,	110.

Schmp. Mod. V °C:	70,	82,5,	91,	97,	103,5,	106.
-------------------	-----	-------	-----	-----	--------	------

E_1 liegt bei 44% Acridin und 62°, E_2 bei 45% Acridin und 60,5°.

Acridin-Anthracen

Zwischen Acridin V und Anthracen besteht eine Impfverwandtschaft, so daß sich im Kontaktpräparat an den Kristallen des Anthracens durch Keiminduktion Acridin V bildet. Das Eutektikum zwischen den beiden

¹¹ A. Kofler, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 871 (1943).

Phasen liegt bei $103,5^\circ$. Meist tritt noch vor Erreichen der eutektischen Temperatur eine Umwandlung von Acridin V in Acridin I ein.

Gew.-% Anthracen:	0,	3,	5,	10,	20,	30,	40,
Schmp. °C:	110,	108,	110,	123,	147,	166,	177,
Gew.-% Anthracen:	50,	60,	70,	80,	90,	100,	
Schmp. °C:	186,	196,	203,	208,	212,	214,	

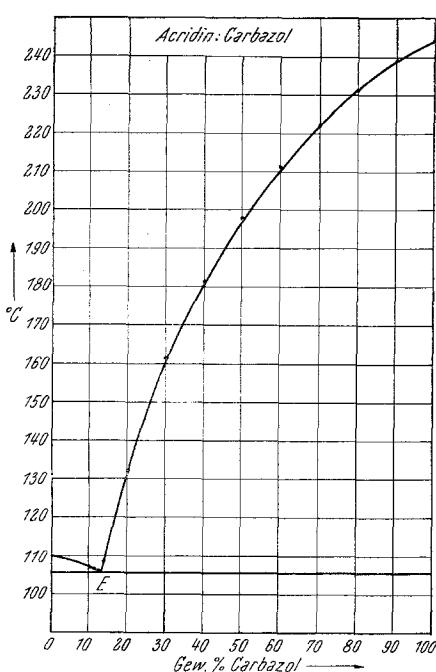


Abb. 6. Acridin-Carbazol

E_1 liegt bei 4% Anthracen und 107° , E_2 bei 3% Anthracen und $103,5^\circ$.

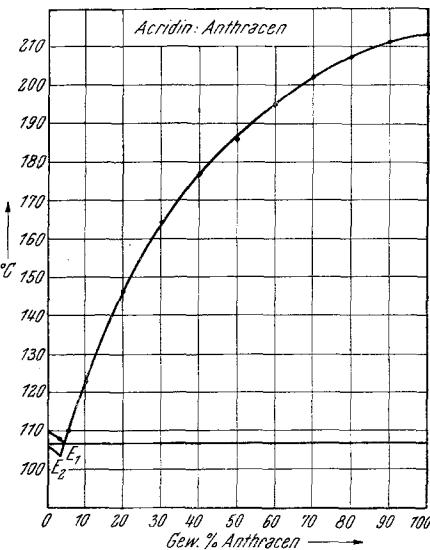


Abb. 7. Acridin-Anthracen

Acridin-Carbazol

Auch dieses System zeigt eindeutig eutektisches Verhalten. Alle Mischungen der beiden Substanzen kristallisieren aus der Schmelze in zwei Phasen, der überschüssigen Komponente und dem Eutektikum. Die Punkte der Liquiduskurve wurden auf der Carbazolseite wieder im Kapillarröhrchen bestimmt.

Gew.-% Carbazol:	0,	10,	11,	12,	14,	20,	30,
Schmp. °C:	110,	108,	107,	106,	108,	132,	162,
Gew.-% Carbazol:	40,	50,	60,	70,	80,	90,	100,
Schmp. °C:	182,	198,	212,	222,	231,	239,	244,

Das Eutektikum liegt bei 13% Carbazol und $105,5^\circ$.

Diphenyl-Fluoren

Es soll noch das System Diphenyl-Fluoren mitgeteilt werden, das gelegentlich in der Literatur unter den isomorphen Substanzpaaren aufgezählt wird, ohne daß es bisher genauer untersucht wurde.

Das Kontaktpräparat gibt wieder die Möglichkeit, den Grundtyp des Schmelzdiagrammes festzulegen. Läßt man die Kristallfront vom reinen Fluoren aus in die Mischschmelze vorwachsen, so erfolgt bei 79° die Keiminduktion einer neuen Phase. Diese Kristalle wachsen in das reine Diphenyl weiter. Beim neuerlichen Erhitzen des Präparates nun

ist ein sehr flaches Minimum zu beobachten, die peritektische Temperatur kann ebenfalls festgestellt werden. Das Verhalten ist ganz ähnlich wie das von Anthracen-Carbazol, die Arbeitsbedingungen sind durch die tiefe Temperaturlage viel günstiger, so daß dieses Beispiel zum Studium von derartigen, durch sehr ähnlichen Kristallhabitus schwer unterscheidbaren Mischkristallphasen geeignet erscheint.

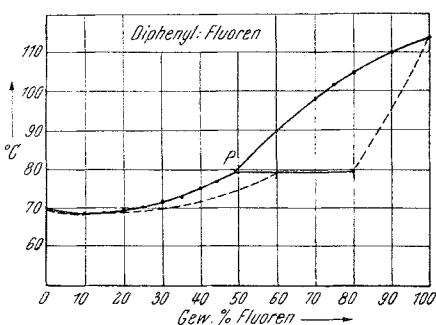


Abb. 8. Diphenyl-Fluoren

Der Phasenwechsel ist in einem Gemisch mit 60% Fluoren gut zu beobachten. Die Umwandlung erfolgt in der Weise, daß die Restkristalle der Diphenylphase, die in kleinen Blättchen vorliegt, von schlagartig auftretenden Kristallen der Fluorenphase aufgezehrt werden. Die Punkte der Liquiduskurve wurden an Objektträger-Deckglaspräparaten, die mit Silikonmasse umrandet waren, die der Soliduskurve auf der Heizbank bestimmt.

Gew.-% Fluoren:	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40,
Liquiduspunkt °C:	70, 69, 68,5, 69, 69,5, 70, 71,5, 73, 75,
Soliduspunkt °C:	— 68,5, 68,5, — 68, — 70, — 72,
Gew.-% Fluoren:	45, 50, 60, 70, 75, 80, 90, 100.
Liquiduspunkt °C:	76,5, 79, 90, 97,5, 101, 104,5, 110,5, 114.
Soliduspunkt °C:	— 75, 79, 79, — 79, 97, —

Das Peritektikum liegt bei 49% Fluoren und 79° , das flache Minimum bei $68,5^\circ$.