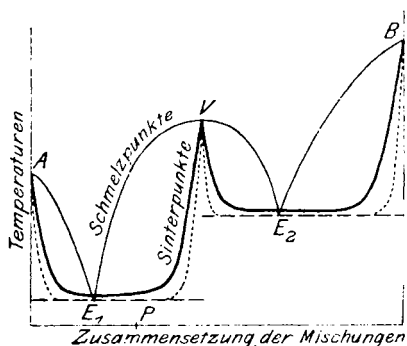


303. Alfred Stock: Die Sinterpunktskurve, ein einfaches Mittel zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Stock; eingegangen am 24. Mai 1909.)

Entsteht beim Zusammenschmelzen zweier Stoffe *A* und *B* eine Verbindung *V*, so weist die Schmelzpunktskurve der Gemische von *A* und *B* ein Maximum auf. Wenn *V* in geschmolzenem Zustande dissoziiert, so bildet das Maximum keine scharfe Spitze, sondern



einen mehr oder weniger flachen Bogen (vergl. die obere Kurve *A**V**B* der Figur). Diese in der Praxis sehr häufige Erscheinung macht es nicht selten schwer oder unmöglich, aus dem Verlauf der Schmelzpunktskurve die Zusammensetzung der Verbindung *V* zu erkennen.

Durch die vornehmlich von Tamman entwickelte, auf der Ermittlung der Abkühlungskurven der verschiedenen Gemenge von *A* und *B* beruhende, thermische Analyse ist man dieser Schwierigkeit überhoben, denn der Punkt *V* wird durch das Verschwinden der Abkühlungshaltepunkte, welche die Schmelzen *A*—*V* beim Schmelzpunkte des Eutektikums *E*₁, die Schmelzen *V*—*B* bei demjenigen des Eutektikums *E*₂ aufweisen, genügend gekennzeichnet. Die thermische Analyse, welche oft, z. B. bei der Untersuchung der Metallverbindungen, die wertvollsten Dienste leistet, ist aber in vielen Fällen nicht anwendbar. Geringes Wärmeleitvermögen und Zähflüssigkeit der Schmelzen können den Temperaturausgleich in der erwärmten Masse so verzögern, daß die Beobachtung der Abkühlungshaltepunkte, zumal wenn die Krystallisationswärmen klein sind, nicht möglich ist. Häufig stehen auch nicht die Substanzmengen zur Verfügung, welche für die thermische Analyse erforderlich sind.

Nun wird man allerdings durch sehr genaue Festlegung der Schmelzpunktskurve fast immer die Lage des wahren Maximums *V* mit hinreichender Sicherheit ermitteln können. Die dazu notwendigen Schmelzpunktsbestimmungen machen aber erhebliche Schwierigkeiten. Wenn man von den einheitlichen Stoffen *A*, *V* und *B*, sowie den Eutektika *E*₁ und *E*₂ absieht, vollzieht sich das Schmelzen der unter-

suchten Mischungen nicht plötzlich, sondern innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches. Ein Gemisch von der durch Punkt P der Abszissenachse angedeuteten Zusammensetzung wird z. B. beim Schmelzpunkte des Eutektikums E_1 teilweise schmelzen, während Krystalle von V ungeschmolzen bleiben. Deren Menge verringert sich beim Ansteigen der Temperatur allmählich, indem die Schmelze reicher und reicher an V wird. Der »Schmelzpunkt« ist die Temperatur, bei welcher der letzte Krystall von V verschwindet, d. h. V mit der Schmelze von der gegebenen Zusammensetzung im Gleichgewicht ist. Soll diese Temperatur richtig beobachtet werden, so muß die Flüssigkeit über den Resten von V vollständig homogen sein. Das ist jedoch bei den üblichen Schmelzpunktbestimmungen, bei welchen die Substanzen in Capillarröhrchen im Flüssigkeitsbade erhitzt werden, selten der Fall. Da eine Durchmischung der Schmelzflüssigkeit in dem engen Röhrchen nicht erfolgt, reichert sich, wenn die Krystalle von V am Boden liegen, der untere, mit ihnen in Berührung stehende Teil der Schmelze an V an; der Schmelzpunkt wird daher zu hoch gefunden. Nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, zu denen äußerst langsames Erwärmen des Heizbades und Schütteln des Röhrchens mit der Substanz gehören, ist der Fehler zu vermeiden. Bei stark gefärbten Stoffen ist die direkte Beobachtung des Schmelzpunktes überhaupt unmöglich.

Ohne Schwierigkeit und Mühe läßt sich nun die Zusammensetzung der Verbindung V feststellen, wenn man statt der Schmelzpunktskurve die Sinterpunktskurve ermittelt, also nicht die Temperatur beobachtet, bei welcher das Schmelzen beendet ist, sondern diejenige, bei welcher es beginnt. Dieser Punkt gibt sich bei der gewöhnlichen Schmelzpunktbestimmung durch das Auftreten feiner Tröpfchen an der Wand des Capillarröhrchens, welche auf der bis dahin, besonders bei seitlicher Beleuchtung, wie Quecksilber glänzenden Glasfläche hervortreten, deutlich kund. Theoretisch sollten die so für die verschiedenen Gemische von A und B erhaltenen Temperaturpunkte bei der graphischen Darstellung auf den beiden durch E_1 und E_2 parallel zur Abszissenachse gehenden, in der Figur gestrichelt gezeichneten Geraden liegen. Denn bei allen aus A und V zusammengesetzten Gemengen muß ein größerer oder kleinerer Teil des Eutektikums E_1 beim Schmelzpunkte des letzteren flüssig werden; dasselbe gilt bei $V-B$ für das Eutektikum E_2 . Praktisch gestaltet sich die Sache etwas anders dadurch, daß man das Schmelzen nicht bei seinem wirklichen Beginn, sondern erst etwas später wahrnimmt, nämlich, sobald die Menge des Flüssigen einen gewissen Betrag erreicht hat. Die beobachteten Temperaturen steigen daher, wie es die punktierten Linien in der Zeichnung andeuten, gegen A , V und B

hin, wo nur wenig Eutektikum E_1 , bezw. E_2 vorhanden ist, an. In A , V und B fallen sie natürlich mit den Schmelzpunkten zusammen. Konstruiert man aus allen Punkten eine Kurve, so weist ein steiles und spitzes Maximum wie ein Zeiger auf V und läßt über dessen Lage und Zusammensetzung nicht den leisesten Zweifel.

Man hat nun, um zu diesem Ergebnis zu kommen, nicht einmal nötig, die nur bei gewisser Vorsicht genau erkennbaren Temperaturen zu messen, bei welchen das Schmelzen eben einsetzt, sondern man kann statt dessen die Punkte feststellen, bei welchen ein deutliches Sintern der Substanz, ein Zusammen sinken des festen Materials, stattfindet. Dieser Vorgang, welcher durch die Bildung einer gewissen Menge Schmelze bedingt wird, ist außerordentlich leicht zu beobachten; er tritt bei Gemischen derselben Zusammensetzung bei einer bestimmten, von Versuch zu Versuch meist nur um wenige Grade schwankenden Temperatur ein. Die durch Verbindung der einzelnen Temperaturpunkte entstehende, in der Figur stark ausgezogene »Sinterpunktskurve« unterscheidet sich unwesentlich von der vorher besprochenen (gestrichelt und punktiert gezeichneten) Kurve. Sie verläuft in der Nähe der Eutektika E_1 und E_2 fast geradlinig dicht über der andern und weicht bloß in der Nachbarschaft von A , V und B etwas stärker von ihr ab, aber wie diese bei V ein so ausgeprägtes scharfes Maximum bildend, daß die Zusammensetzung der Verbindung V dadurch eindeutig bestimmt wird.

Die so schnell und leicht, mit wenig Material zu erhaltende Sinterpunktskurve wird in vielen Fällen der Schmelzpunktskurve als Mittel zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Stoffe vorzuziehen sein. Die Lage der Schmelzpunkte der Verbindungen und der Eutektika ist aus ihr ohne weiteres ersichtlich; die Zusammensetzung der Eutektika kann durch nachträgliche Aufnahme der in Betracht kommenden kleinen, besonders charakteristisch gestalteten Teile der Schmelzpunktskurve gefunden werden. Die Sinterpunkte sind natürlich auch bei undurchsichtigen Substanzen, z. B. Metallen, leicht zu beobachten.

Die folgende Mitteilung bringt ein Beispiel für die praktische Anwendung der Sinterpunktskurve bei den Gemischen von P_4S_3 und P_2S_5 . Aus der graphischen Darstellung sind außer der mit möglichster Genauigkeit aufgenommenen Schmelzpunktskurve und der Sinterpunktskurve auch die Temperaturen zu ersehen, bei welchen das beginnende Schmelzen der einzelnen untersuchten Gemenge zu beobachten war, so daß der Wert der verschiedenen Methoden für die Bestimmung der das Maximum bedingenden Verbindung — es ist dort P_4S_7 — leicht zu beurteilen ist.