

78. Adelheid Kofler: Schmelzen und Erstarren von Mischkristallen: Kaliumnitrat/Natriumnitrat

(Aus Innsbruck eingegangen am 8. Februar 1952)

Beim Schmelzen und Kristallisieren von Mischkristallen $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ ($\text{NaNO}_3/\text{NaNO}_2$) werden rhythmisch ablaufende Lösungs- und Kristallisationsvorgänge beobachtet, die wesentlich zum Konzentrationsausgleich von Schmelze und Mischkristall während des Schmelzens oder Erstarrens beitragen und die den Hauptfaktor bei der Homogenisierung von Zonenkristallen bilden.

Mischkristalle schmelzen und erstarren, wie bekannt, innerhalb eines Temperaturintervalles¹⁾. Während des Durchschreitens dieses Intervalles ändern sowohl die Kristalle als auch die Schmelze ihre Zusammensetzung. Es wird allgemein angenommen, daß die Änderung der Konzentration in der Schmelze sowie in den Mischkristallen durch Diffusion erfolgt.

Um aus einer Schmelze mit bestimmter Zusammensetzung homogene Kristalle der gegebenen Konzentration zu erhalten, gibt es zwei Möglichkeiten: 1.) Das Erstarren läuft vollständig im Gleichgewichtszustand ab; 2.) das Erstarren erfolgt nach raschem Abkühlen unterhalb der entsprechenden Soliduskurve.

Im ersten Fall ist viel Zeit notwendig, denn die Diffusion in der festen Phase geht sehr langsam vor sich, das Gleichgewicht stellt sich daher nur ganz allmählich ein. Bei den im Versuch üblichen Abkühlungsgeschwindigkeiten hält die Diffusion häufig, was besonders bei Untersuchungen an Metallschmelzen bekannt ist²⁾, mit der Erstarrung nicht Schritt. Der Konzentrationsausgleich findet daher nur unvollständig statt. Die Folge davon sind Zonenkristalle, in denen die zuerst ausgeschiedenen Anteile der Kristalle reicher an einer Komponente bleiben, so daß die äußeren Zonen der Kristalle an dieser Komponente ärmer sein müssen. Diese Erscheinung ist bei Legierungen als „Kornseigerung“ bekannt³⁾.

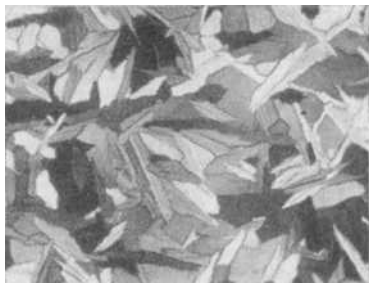
An Salzmischungen kann man bei der geringen zur Verwendung kommenden Menge ohne weiteres die zweite Art der Herstellung homogener Mischkristalle in Anwendung bringen, d. h. man kann so rasch abkühlen, daß die Mischung unterhalb der Soliduskurve erstarrt.

Eine Mischung von 80 % NaNO_3 und 20 % KNO_3 wird zwischen Objektträger und Deckglas durch Auflegen eines Metallwürfels rasch erstarrt. Dabei entstehen Aggregate von homogenen, spindelförmigen oder polygonalen Kristallen (Abbild. 1). Beim Erwärmen müssen diese Kristalle, sobald der Schmelzvorgang beginnt, ihre Zusammensetzung ändern. Die Beobachtung während des Schmelzens auf einem Heiztisch³⁾ hat nun gezeigt, daß der Ausgleich der Konzentration der Mischkristalle außer durch Diffusion noch durch einen rhythmisch ablaufenden Lösungs- und Kristallisationsprozeß vor sich geht.

¹⁾ R. Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte, Leipzig 1937.

²⁾ G. Masing, Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1950.

³⁾ L. u. A. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organ. Stoffe und Stoffgemische, Universitätsverlag Wagner, Innsbruck 1948.



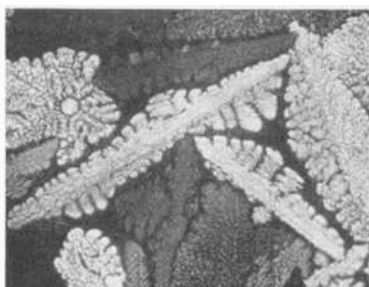
Abbild. 1. Homogene Mischkristalle
80% NaNO_3 /20% KNO_3 bei 200°



Abbild. 2. Rhythmische Umlagerung
bei 250°



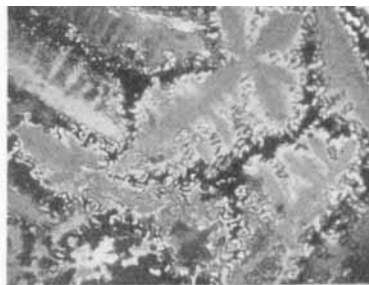
Abbild. 3. Spontane Kristallisation
von Dendriten bei 275°



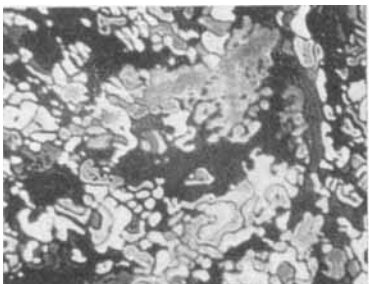
Abbild. 4. Umlagerung der
Dendriten



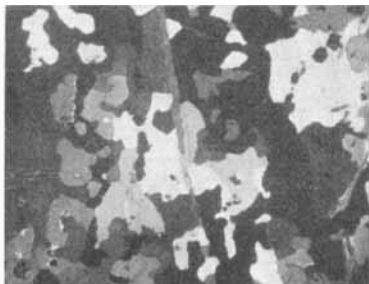
Abbild. 5. Zonenkristalle



Abbild. 6. Zonenkristalle beim
Schmelzbeginn (230°)



Abbild. 7. Umlagerung bei 250°



Abbild. 8. Homogenisierte
Zonenkristalle

Mit dem Auftreten von Schmelze ab 235° beginnt eine eigenartige rhythmische Umlagerung der Kristalle. Man sieht ringförmige oder arabeskenartige Kristalle wachsen, die konzentrisch ineinandergreifen oder spiralartig eingerollt sind (Abbild. 2). Bei weiterem Erhitzen lösen sich einige Ringe während des Wachsens anderer wieder auf; es treten auch neue Keime auf, die die benachbarten Kristalle verdrängen. Bei dem üblicherweise angewendeten Erhitzungstempo von 4° pro Min.³⁾ bleibt aber die Anzahl der hintereinander ablaufenden rhythmischen Umlagerungen innerhalb eines Kristalles bis zum endgültigen Schmelzen auf etwa 4–8 Folgen beschränkt. Der Vorgang spielt sich ganz gleich ab, ob die Kristalle noch zwischen Objektträger und Deckglas fest haften, oder nur auf einer Seite fest sitzen, oder frei am Objektträger liegen. Daß die einzelnen Kristallringe nicht überall die gleiche Zusammensetzung haben, zeigt sich daran, daß manchmal ein Ring von seinem eigenen, arabeskenartig eingeschlagenen dickeren Ende von innen her wieder aufgelöst wird. Der Soliduspunkt eines Mischkristalls der Zusammensetzung 80 % NaNO_3 und 20 % KNO_3 liegt bei 235° , der Schmelzpunkt bei 276° .

Kühlt man nach dem vollständigen Durchschmelzen dieselbe Schmelze langsamer ab, indem man nach Abschalten der Heizung abkühlen läßt, so treten bei etwa 275° spontan Keime auf, die rasch innerhalb 8–10 Sek. zu Dendriten einer Größe heranwachsen, bei der die Distanz zum Nachbarkristall etwa so groß ist wie ihre eigene Breite (Abbild. 3). Während des weiteren Abkühlens schreitet das Wachsen der Dendriten gegen die noch flüssigen Anteile zunächst nur langsam fort. Innerhalb der Kristalle vollzieht sich aber eine Änderung. Etwa 10 Sek. nach dem Entstehen der Dendriten bilden sich auf ihren, zunächst glatt erscheinenden Oberflächen warzenartige oder leistenförmige Verdickungen, die ursprünglich einheitlich erscheinenden Dendrite zerteilen sich in Aggregate von neuen Kristallen, die z. Tl. wachsen, z. Tl. sich aber wieder lösen (Abbild. 4). Besonders deutlich zeigt sich die Umlagerung an den Enden der Dendriten, wo sich kappenartig aufgesetzte Kristallbögen gegen die Schmelze zu langsam vorschieben, von rückwärts aber wieder gelöst werden.

Bei diesem Ablauf der Kristallisation hat kein vollständiger Ausgleich der Konzentration stattgefunden, die Zentren enthalten die höher schmelzenden, A-reicheren Mischkristalle; es sind Zonenkristalle entstanden (Abbild. 5). In dem vorliegenden Fall sind die Zentren reicher an NaNO_3 . Der Schmelzvorgang beginnt jetzt an den Korngrenzen, und zwar etwa bei 225° ; es treten wieder die ineinander gewickelten Arabesken und Spiralen auf (Abbild. 6). Den zonaren Charakter der Kristalle kann man wegen der optischen Anisotropie häufig an den verschiedenen Interferenzfarben erkennen. Er wird auch beim Erwärmen deutlich durch die Art des Fortschreitens der Umlagerung, denn die Umlagerung schreitet in den Zwischenpartien der primären Dendrite rascher fort, da hier mehr Schmelze vorhanden ist. Beim Erwärmen bleibt bis zum Schmelzen kein Teil des ursprünglichen Mischkristalls erhalten (Abbild. 7), sondern der Kristall wird in rhythmischer Folge durch neue Abscheidungen allmählich abgebaut, bis der Schmelzpunkt erreicht ist.

Das rasche Wachsen der beim Abkühlen spontan in der Mischschmelze entstehenden Kristalle hat vermutlich zwei Ursachen: erstens ist die Schmelze, wenn auch nur in geringem Grad, unterkühlt, und zweitens scheiden sich zuerst A-reichere Kristalle ab, die eine größere Kristallisations-Geschwindigkeit (K.G.) besitzen als die später zur Kristallisation kommenden A-ärmeren Mischkristalle, denn die K.G. von Mischkristallen ist in der Regel um so größer, je näher ihre Zusammensetzung der einer reinen Komponente liegt. Dabei ist anzunehmen, daß die Kristallisation der primären Dendrite „übers Ziel schießt“; dies wird durch die beobachtete rhythmische Umlagerung wahrscheinlich gemacht, denn eine rhythmische Umlagerung hat die Überwindung eines jeweils bestimmten Schwellenwertes der Konzentrationsdifferenz zur Voraussetzung.

Die größere K.G. der primär ausgeschiedenen Dendrite wirkt offenbar auch bei der Kristallisationskraft mit, die nach G. Masing und C. Haase⁴⁾ als eine der Ursachen der umgekehrten Blockseigerung⁵⁾ angesehen wird.

Zonenkristalle (Abbild. 5) können bei Legierungen durch längeres Erhitzen auf höhere Temperaturen homogenisiert werden²⁾. Um den Vorgang der Homogenisierung an Zonenkristallen von $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ zu verfolgen, wurden zwei verschiedene Temperaturen gewählt, und zwar einmal $205\text{--}208^\circ$, das andere Mal $224\text{--}226^\circ$.

Im ersten Versuch zeigte sich nach 6 Stdn. keinerlei Änderung an dem zonaren Bau der Kristalle. Für diesen Versuch wurde eine Temperatur unter 210° deshalb gewählt, um mit einiger Sicherheit das Auftreten geringster Schmelzmengen ausschließen zu können.

Bei mikroskopischen Untersuchungen zeigt sich immer wieder, daß auch die als „reinst“ geltenden und noch weiter sorgfältig gereinigten Stoffe – seien es organische Verbindungen oder anorganische Salze – schon mehrere bis viele Grade unterhalb ihrer Schmelztemperaturen bzw. eutektischen Temperaturen geringste Mengen von Schmelze entwickeln, die sich an dem Wandern kleiner Luftbläschen – „Vakuolenwandern“⁶⁾ – zu erkennen geben. Das System $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ enthält ein Minimum; die Mischkristalle des Minimums schmelzen bei 220° . Spuren von Schmelze treten bei den Minimumkristallen schon ab 212 bis 215° auf. Bei den übrigen Mischkristallen zeigen sich im allgemeinen die ersten Spuren von Schmelze etwa 10° unterhalb der Soliduskurve.

Der zweite Versuch wurde bei $224\text{--}226^\circ$ durchgeführt, um den Einfluß geringster Schmelzmengen, die bei dieser Temperatur bereits auftreten, zu untersuchen. Schon nach kurzer Zeit entwickeln sich, insbesondere von den Korngrenzen aus, neue Keime, die langsam gegen das Innere der Kristalle vordringen, wobei sie sich zuerst in die zwischen den ursprünglichen Dendriten liegenden Anteile der Mischkristalle lappenartig vorschieben. Nach 4stdg. Erhitzen sind die Zonenkristalle zu Aggregaten aus unregelmäßig begrenzten, einheitlichen Kristallen umgelagert; sie sind homogenisiert (Abbild. 8).

Andere Mischkristalle von Salzen, wie $\text{NaNO}_3/\text{NaNO}_2$ zeigen ähnliches Verhalten.

Die Erscheinung der rhythmischen Umlagerung konnte auch an organischen Mischkristallen während des Schmelzens beobachtet werden, wobei sich

⁴⁾ Wiss. Veröff. Siemens, VI, XX, 1, 21 [1927]; zit. nach ²⁾.

⁵⁾ C. Bauer u. H. Arndt, Ztschr. Metallk. 18, 497 [1921]; zit. nach ²⁾.

⁶⁾ L. u. A. Kofler, B. 74, 1394 [1941].

morphologisch die gleichen Bilder der Spiralen- und Arabeskenbildung zeigen, wie z. B. bei Phenanthren/Anthracen. Der Vorgang läuft bei organischen Stoffen im allgemeinen träger und weniger deutlich ab.

Die Ergebnisse der vollständigen Untersuchung des Systems $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ werden in Kürze mitgeteilt. Die Mikro-Photographien sind zwischen gekreuzten Nicols aufgenommen.

79. Hermann Stetter und Karl Heinz Steinacker: Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, II. Mittel.*): Konfigurationsbestimmung der isomeren Phloroglucite mit einem Beitrag zur Nomenklatur der Verbindungen mit Urotropin-Struktur

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 9. Februar 1952)

Die Darstellung der isomeren Phloroglucite wurde verbessert. Aus dem α -Phloroglucit konnten Ester der Phosphorsäure, Phosphorigen Säure und Thiophosphorsäure mit Urotropin-Struktur erhalten werden. Da aus sterischen Gründen nur die *cis*-Form des Phloroglucits zur Bildung derartiger Ester befähigt ist, ist damit der Beweis erbracht, daß α -Phloroglucit die *cis*-Form, β -Phloroglucit dementsprechend die *trans*-Form ist. Für die Benennung der Verbindungen mit Urotropin-Struktur wird vorgeschlagen, sie vom einfachsten Kohlenwasserstoff dieser Struktur, dem Adamantan, nach dem Aza-Prinzip abzuleiten.

Die beiden möglichen Stereoisomeren des Phloroglucits (Cyclohexantriol-(1.3.5)) wurden erstmalig von H. Lindemann und H. Baumann¹⁾ aus dem durch katalytische Hydrierung von Phloroglucin mit einem Nickel-Kobalt-Kupfer-Katalysator im Autoklaven erhaltenen Hydrierungs-Gemisch rein isoliert. Während das eine Isomere, das als α -Phloroglucit bezeichnet wurde, mit 2 Moll. Kristallwasser kristallisiert und wasserfrei bei 184° schmilzt, stellt der β -Phloroglucit eine bei 145° schmelzende Verbindung dar. Der Konfigurationsbeweis für diese beiden Isomeren (*cis*- und *trans*-Form) konnte bis heute auf chemischem Wege nicht erbracht werden; beide Formen sind nicht in optische Antipoden spaltbar.

Durch katalytische Hydrierung des Phloroglucins unter Verwendung von Raney-Nickel bei Atmosphärendruck und 50° konnte die Darstellung der isomeren Phloroglucite wesentlich verbessert werden. Unter diesen Bedingungen wurde der leicht in Form seines Dihydrates isolierbare α -Phloroglucit in 60-proz. Ausbeute und der β -Phloroglucit in einer Ausbeute von 10% erhalten.

Beide Isomeren wurden mit Phosphoroxychlorid in Pyridin umgesetzt. Dabei wurde aus dem α -Phloroglucit ein gut kristallisierter Phosphorsäureester vom Schmp. 267–268° erhalten, während der β -Phloroglucit keinen definierten Phosphorsäureester ergab.

Die Analysenwerte und die Molekulargewichts-Bestimmung der kristallisierten Verbindung zeigten, daß 1 Mol. α -Phloroglucit und 1 Mol. Phosphoroxychlorid unter Abspaltung von 3 Moll. Chlorwasserstoff reagiert hatten.

*) I. Mittel.: H. Stetter u. W. Böckmann, B. 84, 834 [1951].

¹⁾ A. 477, 78 [1930].