

Mitteilung aus dem anorgan. und elektrochem. Laboratorium der
Technischen Hochschule Aachen

Über die Anwendung der Auftau-Schmelz- methode auf anorganische binäre Systeme

Von A. Benrath, P. Hartung und M. Wilden

Mit 20 Figuren

(Eingegangen am 5. Juli 1935)

Die Frage, ob man kongruente Schmelzen von Salzhydraten als Schmelzen des unzersetzten Komplexes auffassen kann, oder ob man annehmen muß, daß sich aus dem Hydrat Wasser abspaltet, so daß das Salz „in seinem Krystallwasser“ schmilzt, ist noch nicht entschieden. Eine Erklärung wurde mit Hilfe der Erscheinungen versucht, die bei dem Schmelzen und Krystallisieren binärer Gemische auftreten. Dabei wurde die von A. Benrath¹⁾ angegebene und von H. Rheinboldt²⁾ und seinen Schülern systematisch durchgebildete Auftau-Schmelzmethode benutzt. Zur Untersuchung kamen Hydrate der Nitrate und der Perchlorate von Vitriolbildnern, Ammoniumnitrat und Silbernitrat. Bei der Ausführung der Versuche ist es von Wichtigkeit, die Schmelzröhrchen zuzuschmelzen, damit kein Wasser entweichen kann.

1. Nitrate

Aus den binären Schmelzen der Hexahydrate der Nitrate von Kobalt, Nickel, Magnesium und Mangan scheiden sich Mischkrystalle in allen Verhältnissen aus (Figg. 1 und 2). Das Hexahydrat des Zinknitrats verhält sich anders. Es bildet mit den anderen Hexahydraten Mischkrystalle mit Mischungslücken.

¹⁾ A. Benrath, dies. Journ. 87, 420 (1913).

²⁾ H. Rheinboldt, C. Hennig u. M. Kircheisen, dies. Journ. 111, 242 (1925).

Die Lage der Eutektika macht das Auftreten zersetzlicher Verbindungen der Zusammensetzung 1:1 sehr wahrscheinlich (Fig. 3).

Diese Beobachtungen geben über die Natur der Schmelzen keinen Aufschluß, da es für die Phasentheorie gleichgültig ist, welche Zusammensetzung die flüssige Phase hat.

Dasselbe gilt für die gemischten Schmelzen der Tetrahydrate des Kobalt- und des Zinknitrats, aus denen sich Mischkristalle in allen Mischungsverhältnissen ausscheiden (Fig. 4).

Aus den Schmelzen, die ein Hexahydrat und das Tetrahydrat eines Nitrats enthalten, das kein Hexahydrat bildet, scheiden sich die beiden Hydrate in reinem Zustande aus, und es bildet sich ein deutliches Eutektikum. Bei dem untersuchten System $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde die eutektische Temperatur als Taupunkt tiefer gefunden wie als Schmelzpunkt. Die Abweichung rührt daher, daß das Calciumnitrat dermaßen hygroskopisch ist, daß man selbst bei schnellstem Arbeiten Feuchtigkeit nicht ganz ausschließen kann (Fig. 5).

Völlig anders verhalten sich die Schmelzen, die das Hexa- und das Tetrahydrat desselben Metallnitrats enthalten. Aus ihnen scheidet sich nur das Tetrahydrat aus, und es bildet sich ein Peritektikum. Der Schmelzpunkt des Hexahydrats wird also durch das Tetrahydrat gar nicht oder nur ganz geringfügig¹⁾ erniedrigt (Fig. 6).

Während sich demnach das Kobaltnitrat-hexahydrat und das Calciumnitrat-tetrahydrat zueinander wie unabhängige Salze verhalten, besteht zwischen dem Hexahydrat des Kobalt- und des Zinknitrats und ihren Tetrahydraten eine deutliche Abhängigkeit. Das Peritektikum läßt sich am leichtesten erklären, wenn man annimmt, daß sich in der Schmelze des Hexahydrats dieses selbst mit dem Tetrahydrat und Wasser im Gleichgewicht befindet. Fällt der peritektische Punkt mit dem Schmelzpunkt zusammen, dann ist die Schmelze an Tetrahydrat gesättigt, liegt er etwas niedriger, wie es bei dem Nickelnitrat¹⁾ der Fall ist, so ist sie ungesättigt.

Macht man diese Annahme, dann muß in Schmelzen, die neben einem Hexahydrat das Tetrahydrat eines Nitrats ent-

¹⁾ A. Sieverts u. L. Schreiner, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 219, 105 (1934).

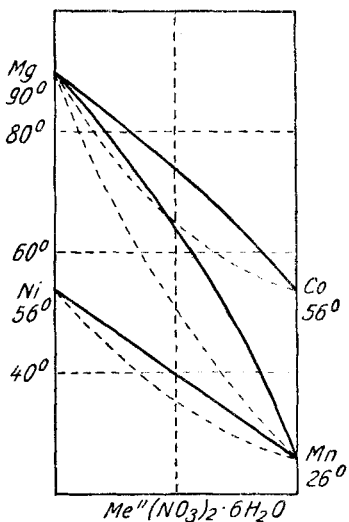


Fig. 1

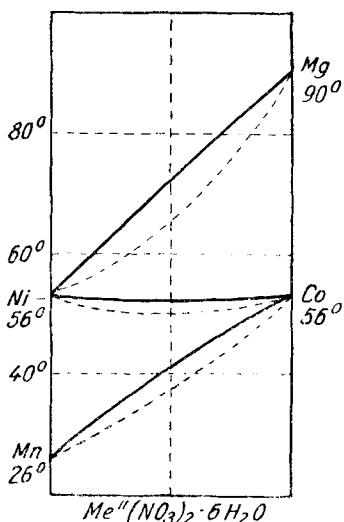


Fig. 2

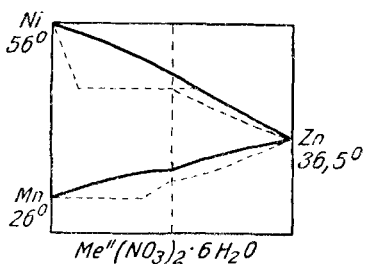
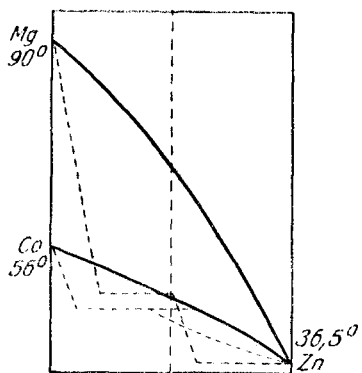


Fig. 3

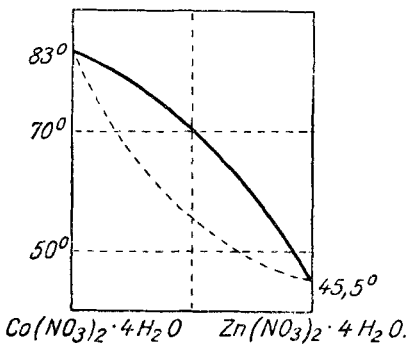


Fig. 4

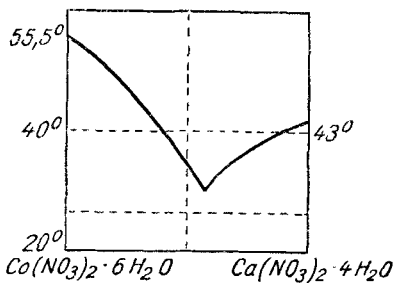


Fig. 5

halten, das auch als Hexahydrat auftreten kann, das freie Wasser sich je nach der Löslichkeit an das eine oder das

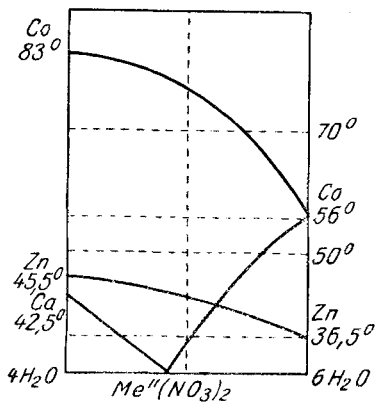


Fig. 6

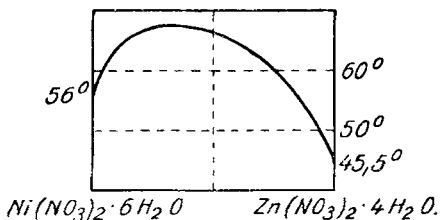


Fig. 7

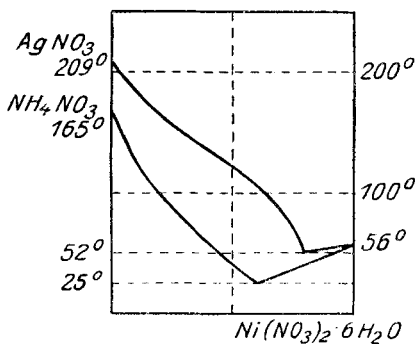


Fig. 8

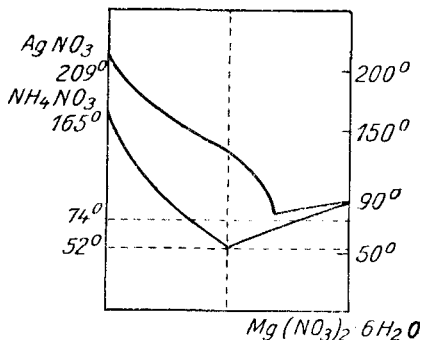


Fig. 9

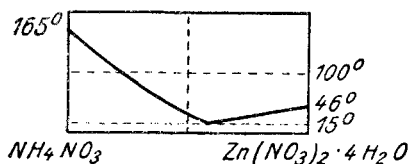


Fig. 10

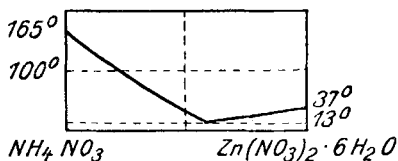


Fig. 11

andere Tetrahydrat anlagern, so daß sich das Gemisch verhält, wie ein reziprokes Salzpaar:



Daß eine solche Beeinflussung stattfindet, erkennt man aus Fig. 7. Die Untersuchung dieser Art reziproker Salzpaare ist noch nicht beendet.

In den Systemen, die neben Nitrathydraten Ammonium- oder Silbernitrat enthalten, treten einfache Eutektika auf. Die Inflexion des Silbernitratastes läßt auf das Bestreben dieses Salzes schließen, mit den anderen Nitraten Verbindungen im Verhältnis 1:1 zu bilden (Figg. 8—11).

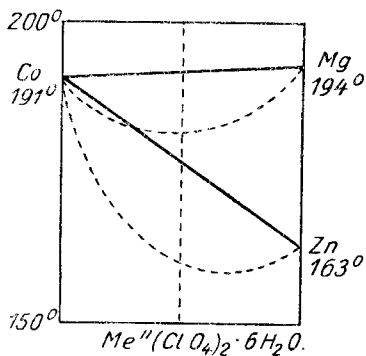


Fig. 12

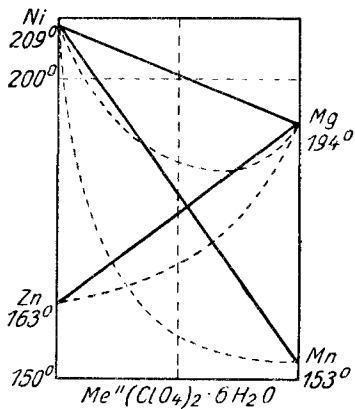


Fig. 13

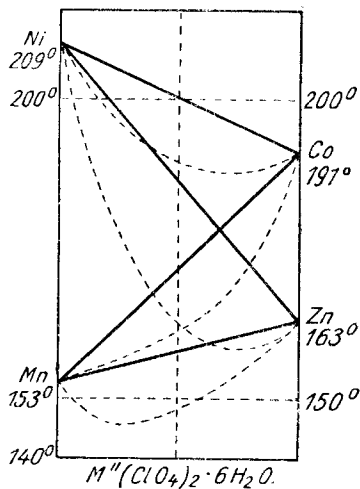


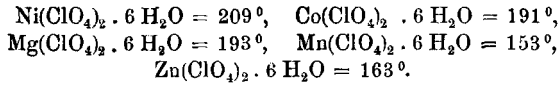
Fig. 14

2. Perchlorate

Die Perchlorate der Vitriolbildner wurden aus den Carbonaten oder den Oxyden hergestellt, indem mit diesen Überchlorsäure gesättigt wurde¹⁾. Daß Hexahydrate vorlagen, ergab sich aus der Analyse der trockenen Salze. Die Schmelzpunkte aber weichen beträchtlich von denjenigen ab, die Salvadori an-

¹⁾ R. Salvadori, Gazz. chim. Acta 42, I, 482 (1912); R. Weinfeld u. V. Beck, Arch. Pharm. 265, 366 (1927).

gegeben hat. Wir fanden beim Erhitzen im geschlossenen Rohr folgende Schmelzpunkte:



Die Hexahydrate lassen sich über Chlorcalcium trocknen, ohne dabei entwässert zu werden.

Die Hexahydrate bilden miteinander Mischkristalle in allen Verhältnissen (Figg. 12—14). In den Systemen mit den Hexahydraten der Nitrats treten einfache Eutektika auf (Figg. 15—17).

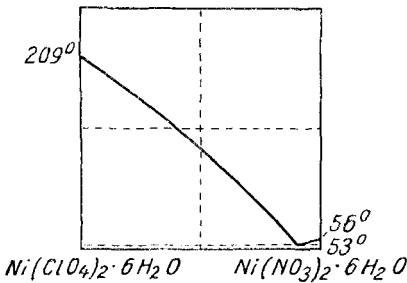


Fig. 15

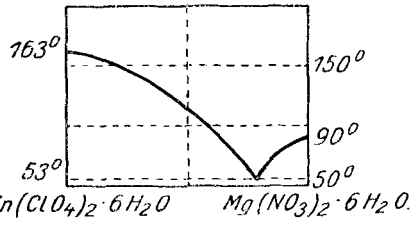


Fig. 16

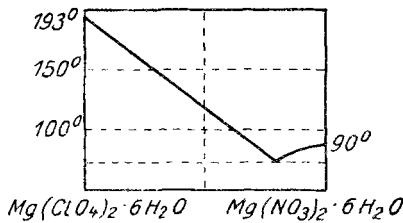
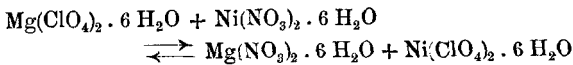


Fig. 17

3. Das reziproke Salzpaar



Die Randsysteme sind aus Figg. 2, 13, 15, 17 zu ersehen. Fig. 18 gibt das Diagramm des Systems, das bei wechselndem Mischungsverhältnis der Anionen 25% Nickel und 25% Magnesium enthält, Fig. 19 dasjenige, welches 75% Nickel und 25% Magnesium enthält. Figg. 18 und 19 täuschen eine ge-

ringe Mischbarkeit der Salze ineinander vor. Tatsächlich wird der Taupunkt der Mischkristalle durch Hinzugeben kleiner Mengen eines der beiden fremdionigen Salze so lange herabgesetzt, bis die sich neu bildenden Mischkristalle die Zusammensetzung erreicht haben, die zu der eutektischen Mischung führt.

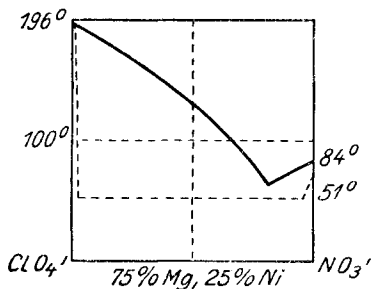


Fig. 18

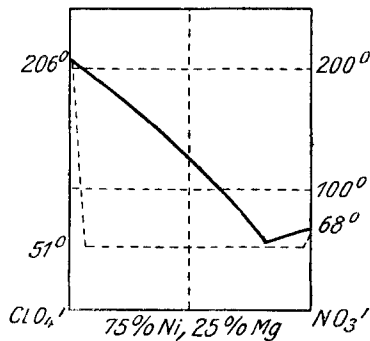


Fig. 19

Das in Quadratkoordinaten aufgetragene Diagramm des reziproken Salzpaars (Fig. 20) besteht aus zwei Feldern, auf deren einem die Mischkristalle der Perchlorate, auf deren anderem diejenigen der Nitrates beständig sind. Die eutektische Fläche sinkt von der Magnesiumseite her, wo sie bei 73° liegt, auf 50° herab und steigt dann zur Nickelseite langsam auf 53° an.

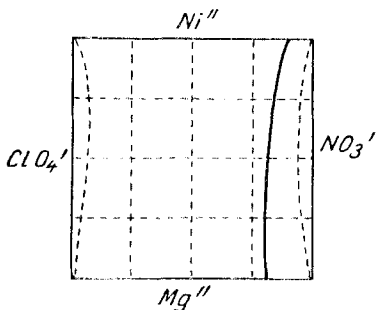


Fig. 20

zogen. Diese Einschnürungen zeigen nicht die gegenseitige Mischbarkeit, sondern nur die Bildung von Mischkristallen an.