

Mitteilung aus dem Anorgan. Laboratorium der Technischen Hochschule  
Aachen

## Über die Anwendung der Auftau- Schmelzmethode auf anorganische Systeme, II

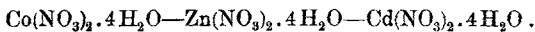
Von A. Benrath und E. Hitzbleek

Mit 11 Figuren

(Eingegangen am 7. Januar 1937)

Anschließend an den ersten Teil dieser Untersuchungen<sup>1)</sup> haben wir die Auftau-Schmelzmethode angewandt, um ein ternäres System und ein reziprokes Hydratpaar zu studieren.

### I. Das ternäre System



Die Ergebnisse wurden in der bekannten Weise im gleichseitigen dreieckigen Prisma dargestellt, indem auf der Dreiecksbasis die Mischungsverhältnisse der Salze, auf den Senkrechten zu dieser Fläche die Auftau- und die Schmelztemperaturen aufgetragen wurden.

Fig. 1 gibt einen Überblick über die Einzelsysteme, deren Zustandsdiagramme ausgearbeitet wurden. Die drei Tetrahydrate sind als Co4, Zn4 und Cd4 bezeichnet.

Bearbeitet wurden also die drei Randsysteme *a*: Co4—Cd4, *b*: Cd4—Zn4, *c*: Zn4—Co4 und die Schnitte *d*: 10% Zn4—90% Co4 + Cd4, *e*: 20% Zn4—80% Co4 + Cd4, *f*: 30% Zn4—70% Co4 + Cd4, *g*: 40% Zn4—60% Co4 + Cd4, *h*: 60% Zn4—40% Co4 + Cd4.

Fig. 2 gibt die Diagramme der Randsysteme.

Cd4 mischt sich weder mit Co4, noch mit Zn4, während Co4 und Zn4 miteinander Mischkrystalle in allen Verhältnissen geben.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. (2) 143, 298 (1935).

Fig. 3 bringt die Schnitte d—h.

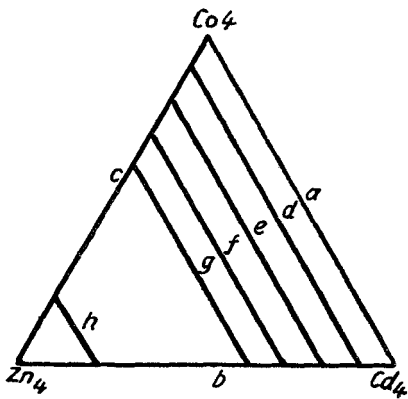


Fig. 1

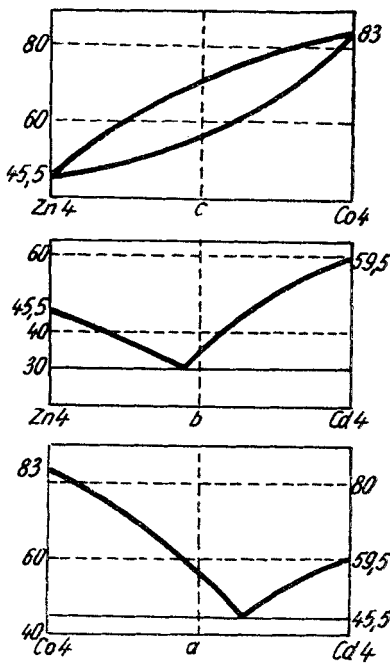
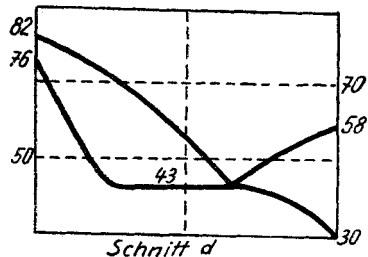
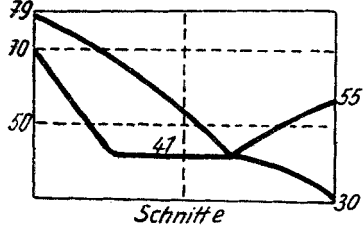


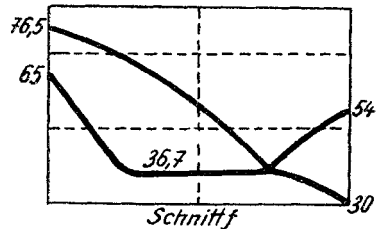
Fig. 2



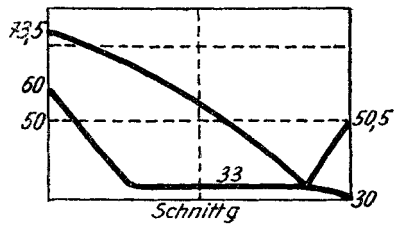
Schnitt d



Schnitte e



Schnitt f



Schnitt g

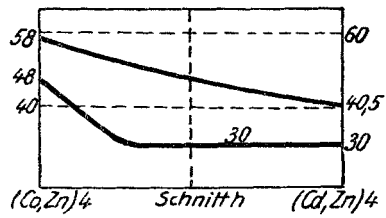


Fig. 3

Die Salzgemische des Schnittes d wurden in der Weise hergestellt, daß jeweils 10 Mol-% Zn<sub>4</sub> mit 90 Mol-% des Ge-

misches der beiden anderen Salze vermengt wurden, derart, daß das Gemisch 10% Zn4, 9% Cd4, 81% Co4 oder 10% Zn4, 18% Cd4, 72% Co4 usw. enthält. Ähnlich enthielten die

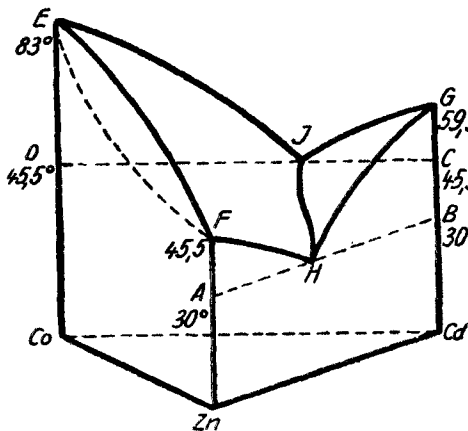


Fig. 4

Gemische des Schnittes *e*: 20% Zn4 und 80% des Gemisches der anderen Salze. Wenn man schließlich die räumlichen Diagramme des Gesamtsystems aufbaut, muß man darauf achten, daß die in Fig. 3 gegebenen Teil-diagramme in der den Schnitten entsprechenden Weise verkürzt werden müssen.

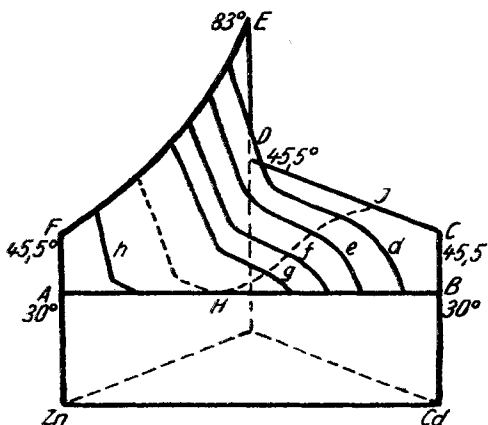


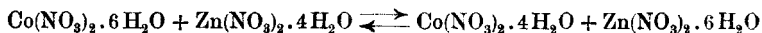
Fig. 5

Fig. 4 gibt das Schmelzdiagramm des ternären Systems. Man erkennt zwei Flächen, die sich in der Linie *JH* schneiden. Auf der Fläche *GJH* schmilzt Cd4, auf der Fläche *EJH* schmelzen die Mischkristalle von Co4 und Zn4.

Fig. 5 gibt das Auftauiagramm des Systems.

Das System ist auf der ganzen Fläche monovariant, weil stets mit Dampf und Lösung Cd4 und Mischkristalle von Co4 und Zn4 im Gleichgewicht stehen. Die eutektische Linie *JH* des Schmelzdiagramms, welche in der Auftauifläche liegt, ist punktiert gezeichnet.

## II. Das komplexe Hydratpaar



Wie in einem reziproken Salzpaar die Anionen und die Kationen, so tauschen sich in dem reziproken Hydratpaar die wasserfreien Salze und die Wasserkomplexe  $(\text{H}_2\text{O})_4$  und  $(\text{H}_2\text{O})_6$  gegeneinander aus. Wir haben, wie bei dem reziproken Salzpaar, ein Dreistoffsystem vor uns, weil nur drei Hydrate frei wählbar sind und sich das vierte, der Gleichung entsprechend, aus den drei anderen zwangsläufig ergibt.

Die Ergebnisse wurden in der bekannten Weise mit Hilfe des quadratischen Prismas dargestellt, indem auf der quadratischen Grundfläche die Mischungsverhältnisse der Salze, auf den darauf errichteten Senkrechten die Auftau- und die Schmelztemperaturen aufgetragen werden. Die Tetrahydrate wurden mit Co 4 und Zn 4, die Hexahydrate mit Co 6 und Zn 6 bezeichnet.

Fig. 6 gibt eine Übersicht über die Einzeldiagramme, die ausgearbeitet wurden.

Fig. 7 gibt die vier Randsysteme. *A*: Co 4—Co 6 mischen sich nicht miteinander. Der Ast des Co 6 ist zwar wahrscheinlich vorhanden<sup>1)</sup>, aber so klein, daß er mit der angewandten Methode nicht zu ermitteln ist. *B*: Co 6 und Zn 6 bilden miteinander Mischkristalle in begrenzten Verhältnissen. Eine Mischungslücke ist deutlich zu erkennen. *C*: Zn 4 und Zn 6 verhalten sich ähnlich wie die ihnen entsprechenden kobalthaltigen Systeme, so daß der Ast des Zn 6 praktisch wegfällt. *D*: Zn 4 und Co 4 bilden Mischkristalle in allen Verhältnissen.

Fig. 8 gibt die Schnitte *a* bis *f*. Ähnlich wie in dem Randsystem *A* der Ast des Co 6 verschwindet, so bildet sich auch in den Systemen, welche Mischkristalle Co 4/Zn 4 neben kobaltreichen Mischkristallen Co 6/Zn 6 enthalten, kein Ast des Hexahydrats aus, während die zinkreichen Mischkristalle Zn 6/Co 6 ein ausgedehntes Schmelzgebiet besitzen.

Fig. 9 bringt die Schnitte *g*, *h*, *i*.

<sup>1)</sup> Vgl. A. Sieverts u. W. Petzold, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 212, 233 (1933).

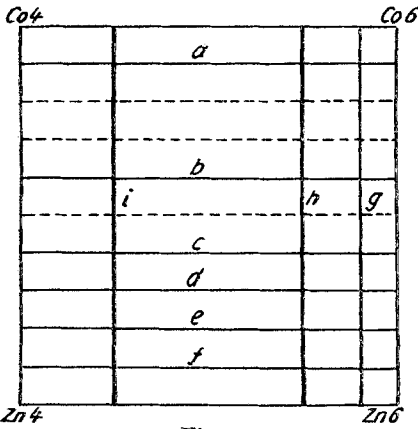


Fig. 6

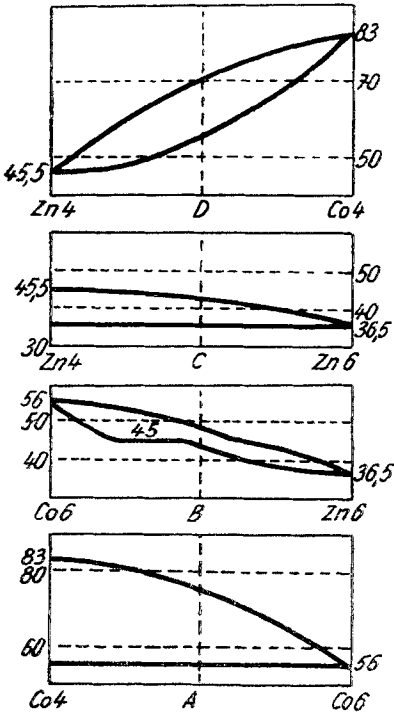


Fig. 7

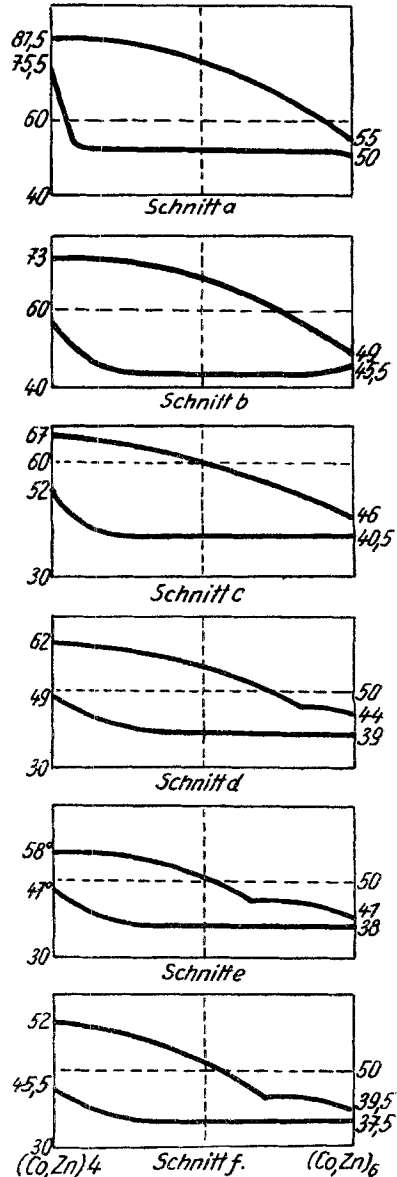


Fig. 8

Die kleine Mischungslücke in Schnitt g ist deutlich zu erkennen, bei h ist sie nicht mehr vorhanden, während hier

eine kleine Einschnürung der Schmelzkurve darauf hindeutet, daß der Hexahydratast bis zu 25% Tetrahydrat hinüberreicht.

Fig. 10 gibt das Schmelzdiagramm des gesamten Systems. Es besteht aus einem kleinen Feld, auf welchem die zinkreichen Mischkristalle der Hexahydrate schmelzen, und einem großen, auf dem die Mischkristalle der Tetrahydrate schmelzen. Die kobaltreichen Mischkristalle der Hexahydrate haben nur ein

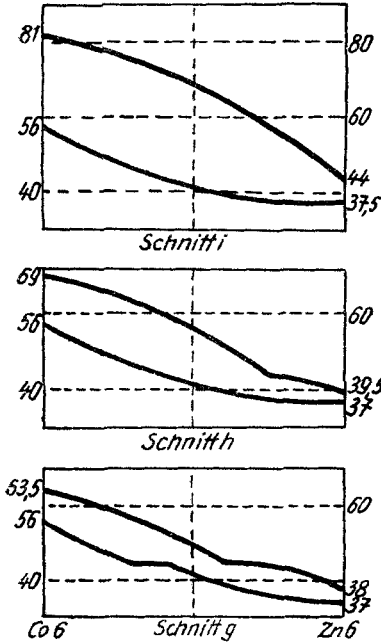


Fig. 9

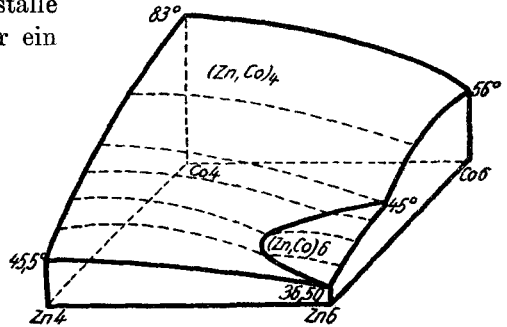


Fig. 10

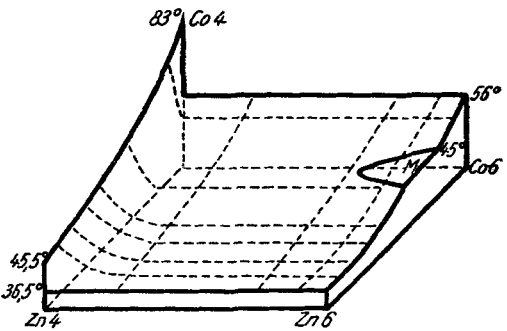
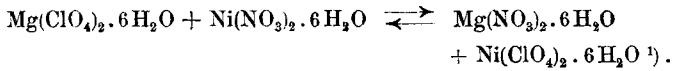


Fig. 11

so schmales Feld, daß es mit der hier angewandten Methode nicht ermittelt werden kann.

Fig. 11 gibt das Auftaudiagramm des gesamten Systems. Es besteht aus zwei Flächen. Das kleine Feld *M* gibt die Mischungslücke, in welcher das System invariant ist, weil mit Dampf und Lösung die beiden Grenzmischkristalle der Hexahydrate und die Mischkristalle der Tetrahydrate im Gleichgewicht stehen. In dem großen Felde sind mit Dampf und Schmelze die Mischkristalle der Tetrahydrate und nur eine

Art von Mischkrystallen der Hexahydrate im Gleichgewicht, so daß im Bereich dieser Fläche das System monovariant ist. Diese Fläche hat große Ähnlichkeit mit der früher beschriebenen Auftafläche des reziproken Salzpaares



Dieses System ist aber beim Auftauen durchweg monovariant, weil die Perchlorate sowohl als auch die Nitrats sich in allen Verhältnissen mischen.

---

<sup>1)</sup> a. a. O.