

## Zur quasi-eutektischen Synkristallisation binärer Gemische.

Von

A. Kofler, Innsbruck.

Mit 14 Abbildungen.

(Eingelangt am 1. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

In früheren Arbeiten<sup>1, 2, 3</sup> wurde gezeigt, daß die Kristallabscheidung in unterkühlten Mischschmelzen von Gesetzmäßigkeiten beherrscht wird, die durch die relativ sich ändernde Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) der Komponenten bedingt sind.

Die Komponenten *eutektischer Mischungen* können sich bei *Unterkühlung* nur dann normal, das ist *gleichzeitig* abscheiden, wenn die K. G. der Komponenten gleichartig gestiegen ist, was im allgemeinen, nach Beobachtungen an organischen Stoffsystemen, nur selten der Fall ist.

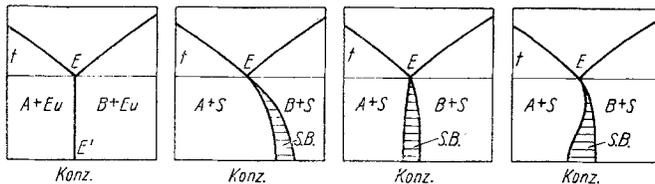


Abb. 1. Normale  
Abscheidungsfolge.

Abb. 2. Typus A.

Abb. 3. Typus B.

Abb. 4. Typus C.  
Quasi-eutektische Synkristallisation.

Diese Tatsache führt bei der Erstarrung unterkühlter Mischungen einerseits zu *anomaler Kristallisation eutektischer Mischungen*, andererseits zu gleichzeitiger, das ist *quasi-eutektischer* Abscheidung von Mischungen, deren Konzentration *nicht* der eutektischen entspricht. Ferner erfolgt

<sup>1</sup> A. Kofler, I. Mitt. Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 391 (1943); II. Mitt. Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 110 (1944); III. Mitt. Mh. Chem. **78**, 58 (1948).

<sup>2</sup> A. Kofler, Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitt. **1**, 24 (1948).

<sup>3</sup> L. und A. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner, 1948.

die quasi-eutektische Abscheidung nicht nur bei einer bestimmten Zusammensetzung, sondern in einem mit dem Unterkühlungsgrad sich zunächst verbreiternden Konzentrationsintervall; die eutektische Vertikale

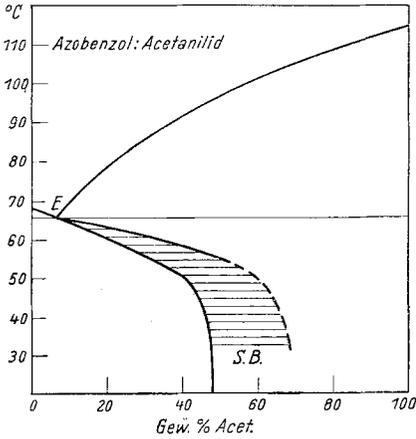


Abb. 5.

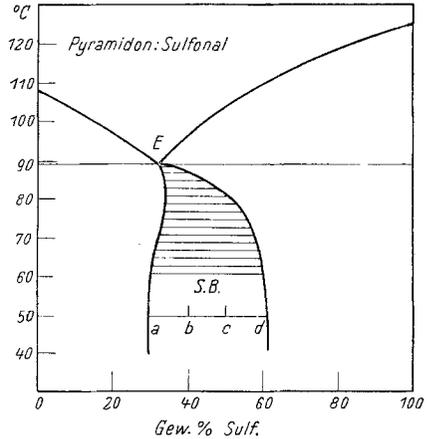


Abb. 6.

$E-E'$  der Abb. 1 erscheint daher in zwei Linien gespalten (Abb. 2, 3, 4), die das Konzentrationsintervall *gleichzeitiger* Abscheidung der Komponenten einschließen. Dieses Konzentrationsintervall wurde als *quasi-eutektischer Synekristallisationsbereich* (S. B.) bezeichnet.<sup>1, 2</sup>

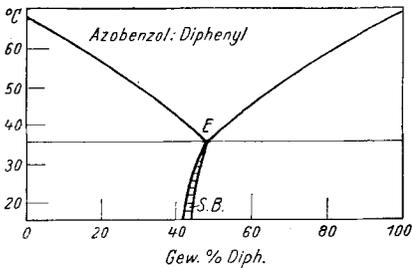


Abb. 7.

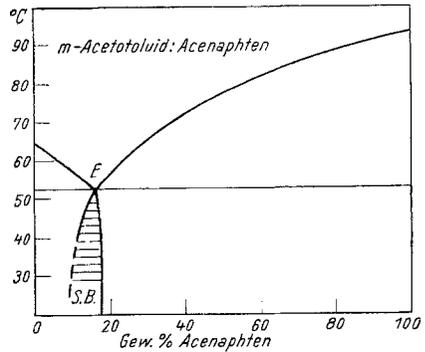


Abb. 8.

Die beobachteten Anomalien lassen sich in *drei Typen* (A, B, C) einordnen.<sup>2</sup> Bei *Typus A* (Abb. 2) liegt der S. B. in dem ganzen beobachteten Unterkühlungsbereich vollständig *außerhalb* der eutektischen Konzentration. Bei *Typus B* (Abb. 3) beschränkt sich die Abweichung auf eine Verbreiterung des S. B. nach beiden Seiten des eutektischen

Punktes. Fälle dieser Art wurden bereits von *Tammann* und *Botschwar*<sup>4</sup> beschrieben, wobei jedoch die Angaben bei den untersuchten Systemen teilweise nicht den Tatsachen entsprechen.<sup>2</sup> *Typus C* (Abb. 4) stellt eine Kombination von *A* und *B* dar, indem bei geringer Unterkühlung *Typus A*, bei stärkerer *Typus B* vorliegt. In allen drei Fällen stellt sich bei einer Unterkühlung von etwa 20 bis 30° ähnlich wie bei der Unterkühlung reiner Stoffe<sup>5</sup> ein stationärer Zustand ein, das heißt es entsteht ein „Gebiet der konstanten K. G.“ (*Tammann*<sup>4, 5</sup>).

Die K. G. eines Stoffes wird in einer Mischung hauptsächlich von der Diffusionsgeschwindigkeit, ferner noch vom Unterkühlungsgrad und von der Oberflächenspannung beeinflusst.<sup>6, 7, 8</sup> Da die Diffusionsgeschwindigkeit wieder in erster Linie von der Konzentration der Schmelze abhängt, kann man, wenn man die spezifische K. G. einerseits und die eutektische Konzentration andererseits kennt, mit großer Wahrscheinlichkeit *Voraussagen* bezüglich des auftretenden *Typus* des S. B. machen. Kombiniert man z. B. eine rasch kristallisierende Substanz *A* mit einem

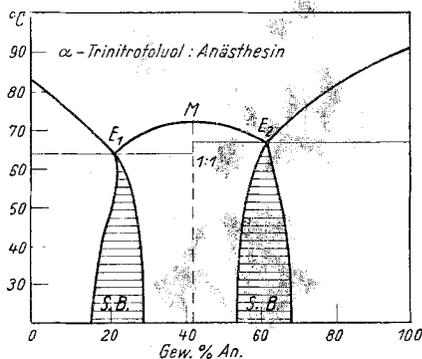


Abb. 9.

weniger kristallisationsfreudigen, aber viel höherschmelzenden Stoff, so ist in der Regel ein *Typus A* mit großer Abweichung des S. B. vom eutektischen Punkt zu erwarten, da zu der großen K. G. von *A* noch die bessere Diffusionsbedingung kommt; denn das Eutektikum liegt in Fällen großer Schmelzpunktdifferenz im allgemeinen bei hoher Konzentration der niedriger schmelzenden Komponente *A*. So lassen sich z. B. für die Stoffe Azobenzol oder Naphthalin, die durch große spezifische K. G. ausgezeichnet sind, leicht Partner finden, die im Zweistoffsystem zu stark abweichenden S. B. nach *Typus A* führen. Im System *Azobenzol: Acetanilid* (Abb. 5), dessen Eutektikum bei 66° und 6,5% Acetanilid liegt, macht sich die große spezifische K. G. des Azobenzols besonders stark bemerkbar. Schon bei ganz geringfügiger Unterkühlung erfolgt eine beträchtliche Primärabscheidung von Azobenzol, die mit Zunahme der Unterkühlung noch rasch steigt. Erst ab einer Unter-

<sup>4</sup> *G. Tammann* und *A. Botschwar*, *Z. anorg. allg. Chem.* **157**, 27 (1926).

<sup>5</sup> *G. Tammann*, *Aggregatzustände*. Braunschweig, 1923.

<sup>6</sup> *G. Tammann*, *Z. Metallkunde* **25**, 236 (1933).

<sup>7</sup> *A. Papapetrou*, *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.* **92**, 89 (1935).

<sup>8</sup> *E. Scheil*, *Metallforschung* **1**, 1 (1946).

kühlung von etwa  $20^\circ$  wird die Zunahme der K. G. des Azobenzols geringer, so daß zwischen 48 bis 70% Acetanilid das „Gebiet der konstanten K. G.“ erreicht wird.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Naphthalin : Brenzkatechin ( $E = 75^\circ$ , 16% Brenzkatechin), dessen Gebiet der konstanten K. G. zwischen 50 bis 70% Brenzkatechin liegt.

Bei annähernd gleicher K. G. und nicht großer Schmelzpunktdifferenz liegt in der Regel der S. B. bei mittleren Konzentrationen, wie bei den

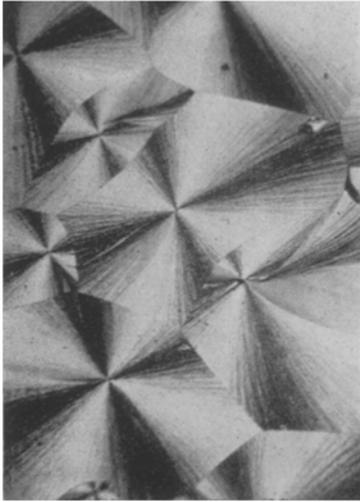


Abb. 10. Sphärolithisches Synkristallinat von 30% Hexogen und 70% m-Dinitrobenzol bei  $30^\circ$ . Vergr. 80fach.



Abb. 11. Gebündeltes Synkristallinat von 30% Hexogen und 70% m-Dinitrobenzol bei  $75^\circ$ . Vergr. 80fach.

Zweistoffsystemen  $\alpha$ -Trinitrotoluol : m-Dinitrobenzol ( $E = 51^\circ$ , 42% Dinitrobenzol), Benzil :  $\beta$ -Naphthylamin ( $E = 67^\circ$ , 34% Naphthylamin) und Pyramidon : Sulfonal ( $E = 84^\circ$ , 32% Sulfonal) Abb. 6.

Ist außerdem die spezifische K. G. beider Komponenten sehr groß, so wird der S. B. — bei geringer Abweichung von der eutektischen Konzentration — sehr schmal, was offenbar damit zusammenhängt, daß die Steigerung der K. G. — bei Unterkühlung im Verhältnis zu der großen spezifischen K. G. nicht zur Geltung kommt. Einen solchen Fall stellt Azobenzol : Diphenyl ( $E = 36^\circ$ , 48% Diphenyl) der Abb. 7 dar; ähnlich liegen die Verhältnisse bei Acenaphthen : Fluoren ( $E = 66^\circ$ , 44% Fluoren) und Fluoren : Stilben ( $E = 83^\circ$ , 41,5% Stilben). Bei dem letzten System ist der S. B. besonders schmal und kaum von der eutektischen Konzentration abweichend; da schon bei verhältnismäßig geringer Unterkühlung

spontane Kristallisation eintritt, kann der S. B. nur etwa bis  $15^\circ$  Unterkühlung verfolgt werden.

Das Verhalten des in Abb. 7 dargestellten Systems nähert sich stark den Verhältnissen bei anderen Stoffgruppen, z. B. bei Metallen; da sich letztere durch besonders große K. G. auszeichnen, ist das relativ seltene Auftreten einer „Verschiebung des eutektischen Punktes“ erklärlich. Wählt man die Komponenten so, daß die spezifische K. G. einer Komponente bemerkenswert geringer ist als die der anderen, so kann man, mit Berücksichtigung der Schmelzpunktverhältnisse, S. B. erhalten, die stark einseitig liegen, wie z. B. das System Trional: Stilben zeigt. Besitzt die niedriger schmelzende Komponente eine extrem geringe K. G., so erstreckt sich der S. B. noch weiter gegen hohe Konzentrationen dieser Komponente, wie z. B. bei m-Acetotoluol: Acenaphthen ( $E = 53,5^\circ$ , 17% Acenaphthen) der Abb. 8. In Abb. 9 sind die S. B. des Systems  $\alpha$ -Trinitrotoluol: Anästhesin ( $E = 64^\circ$ ,  $M = 72^\circ$ ,  $E_2 = 67^\circ$ ) dargestellt, in dem eine *Molekülverbindung* auftritt.

Die Ermittlung des S. B. erfolgt, wie bereits in den früheren Arbeiten<sup>1, 2, 3</sup> eingehend beschrieben wurde, durch Impfung eines auf den zu untersuchenden Unterkühlungsgrad am Mikroheiztisch<sup>3</sup> eingestellten Objektträger - Deckglaspräparates mit *Keimen beider Stoffe*. Nur bei wenigen Stoffpaaren, wie z. B. bei Pyramidon: Sulfonal (Abb. 6), ist bei stärkerer Unterkühlung *kein Impfen* notwendig, da spontane Keimbildung mit gegenseitiger Keiminduktion erfolgt. Jedenfalls ist es nur bei Anwesenheit von *Keimen beider Stoffe* möglich, die Frage des S. B. eines Systems zu entscheiden. Dies wird deshalb besonders hervorgehoben, weil bei Metallgemischen analoge Abweichungen, wie sie der Typus A darstellt und die als „Verschiebung des eutektischen Punktes“<sup>9, 10</sup> bezeichnet wurden, später durch Ausbleiben bestimmter Keimbildung erklärt worden sind. Natürlicherweise ist eine Unterkühlung überhaupt nur möglich, wenn bei Sinken unter die eutektische Temperatur zunächst die Keimbildung ausbleibt.

Treten zunächst nur Keime *einer Komponente* auf, so kann es unter

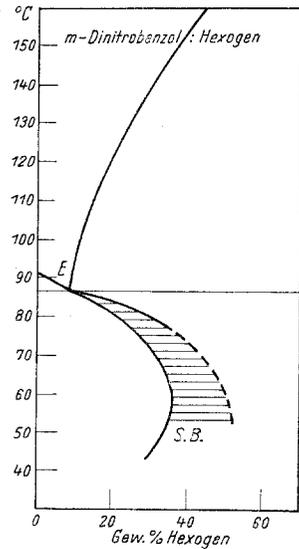


Abb. 12.

<sup>9</sup> E. H. Dix, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **25**, 120 (1925).

<sup>10</sup> N. Fuß, Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen. Berlin: Springer-Verlag, 1934.

bestimmten Voraussetzungen und in Abhängigkeit von der Lage des S. B. zu einer weiteren Anomalie der Abscheidung kommen, die zu der auch bei Metallen bekannten Erscheinung der *Hofbildung* führt. Die Beobachtungen in dieser Richtung bei organischen Zweistoffgemischen<sup>2, 3</sup> sollen durch weitere systematische Untersuchungen ergänzt und an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Die bei der quasi-eutektischen Synkristallisation erhaltenen Strukturen lassen sich von wirklich eutektischen nicht unterscheiden, da sie ihre Entstehung dem gleichen Abscheidungsmechanismus verdanken. Die

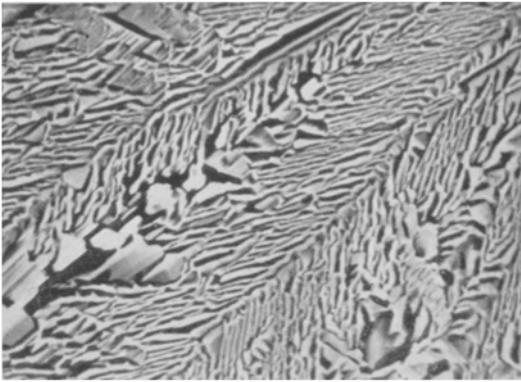


Abb. 13. Dendritisches Synkristallisat von je 50% Antipyrin und Sulfonal bei 75°. Vergr. 400fach.

gegenseitige Anordnung der Komponenten entspricht bei organischen Stoffen meist nur einer Parallellagerung der Richtungen größter K. G., so daß die spezifischen Gesetzmäßigkeiten, die von *Straumanis* und *Brakšs*<sup>11</sup> an Metallgemischen studiert wurden, in der Regel nicht erfüllt werden. Letztere stellen offenbar *spezielle* Fälle dar insofern, als sie bestimmte gitterstrukturelle Beziehungen der Komponenten zur Voraussetzung haben. Auch in dieser Richtung sind eingehende Untersuchungen im Gange.

Was den *Habitus* der Synkristallisate betrifft, so treten bei organischen Stoffen bei größerem Unterkühlungsgrad feinfaserige bzw. sphärolithische Kristallisate auf, bei geringerem Unterkühlungsgrad gebündelte Aggregate mit faseriger oder dendritischer Teilstruktur, wie sie in Abb. 10 und 11 dargestellt sind. Es handelt sich dabei um eine 30% *Hexogen* enthaltende Mischung mit *m-Dinitrobenzol*. Die in Abb. 10 dargestellten Sphärolithe sind bei rascher Abkühlung dieser vollständig geschmolzenen Mischung auf etwa 30° erhalten worden; das gebündelte Synkristallisat der Abb. 11 bei 75°. Die Bündel entsprechen den „eutektischen Körnern“.<sup>12, 13, 8</sup> Das Bild der Abb. 11 ist für Synkristallisate, die bei geringer Unterkühlung

<sup>11</sup> H. *Straumanis* und N. *Brakšs*, Z. physik. Chem., Abt. B **30**, 115 (1935).

<sup>12</sup> W. *Rosenhain* und P. A. *Tucker*, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **208**, 85 (1908).

<sup>13</sup> F. L. *Brady*, I. Inst. Met. **28**, 369 (1922).

entstehen, sehr charakteristisch. Aus Abb. 12 ist die starke Abweichung des S. B. des Systems m-Dinitrobenzol : Hexogen ( $E = 85^\circ$ , 9% Hexogen) von der Konzentration des eutektischen Punktes zu ersehen. Schon bei ganz geringer Unterkühlung bildet das eutektische Gemisch Primärkristalle von Dinitrobenzol aus, das heißt die Verteilung der beiden Stoffe erreicht nicht mehr den feinstmöglichen Grad. Erst im S. B., das ist bei einer Unterkühlung auf  $80^\circ$  in dem Konzentrationsintervall 20 bis 30% Hexogengehalt, oder bei  $75^\circ$  zwischen 28 bis 38% Hexogen, kann man ein Kristallinat mit feinstster Durchdringung der beiden Komponenten erhalten, vorausgesetzt, daß die Mischungen vollständig durchgeschmolzen waren. Wenn aber noch Reste von Hexogen vorhanden sind, so scheidet sich daran *Hexogen primär* aus bis zum Eintritt der Keimbildung des Dinitrobenzols. Je nach dem Grad der erreichten Unterkühlung kommt es dabei zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten *Hofbildung* wie in allen Systemen mit einem S. B. nach Typus A bei analoger primärer Keimbildung.<sup>2</sup> Die Hofbildung bedeutet aber für das Gefüge eine starke *Kornvergrößerung* gegenüber dem Verteilungsgrad bei Synkristallisation derselben Mischung. In dem vorliegenden Fall ist es wahrscheinlich, daß dieses Verhalten von *sprengtechnischer Bedeutung* ist.

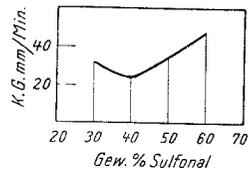


Abb. 14.

Abb. 13 zeigt ein bei organischen Stoffgemischen sehr häufig auftretendes Synkristallinat mit *dendritischer* Struktur der quasi-eutektischen Körner; es handelt sich dabei um eine gleichteilige Mischung von Antipyrin : Sulfonal ( $E = 90^\circ$ , 42% Sulfonal) bei  $75^\circ$ .

Die *Ausdehnung des S. B.* hängt von der Art der Überschneidung der K. G.-Kurven der Komponenten ab. Je flacher die Kurven zueinander liegen, um so breiter wird der S. B. Die absolute K. G. ist innerhalb des S. B. nicht bei allen Konzentrationen gleich, sondern weist deutlich ein Minimum auf, das offenbar dem Schnittpunkt der K. G.-Kurven der beiden Komponenten entspricht. Die zu beiden Seiten des Schnittpunktes liegenden Konzentrationsintervalle geben in Abhängigkeit von der Divergenz der Kurven noch Synkristallinate, jedoch mit gesteigerter K. G. gegenüber der des wirklichen Schnittpunktes. Die Unterschiede der K. G. sind natürlich um so größer, je breiter der S. B. ist. In dem Fall Pyramidon : Sulfonal der Abb. 7, entsprechend einem Schnitt des S. B. bei  $50^\circ$ , beträgt die K. G. pro Minute bei 30% Sulfonal 3,2 mm, bei 40% 2,4 mm, bei 50% 3,8 mm und bei 60% 4,8 mm (Abb. 14). Weitere Untersuchungen in dieser Richtung an anderen Systemen sind im Gange.

Bei den Bestimmungen der K. G. in binären und ternären Mischungen fanden *Tammann* und *Botschwar*,<sup>4</sup> daß die eutektische Kristallisation nicht in allen Schmelzen dieselbe Geschwindigkeit besitzt, sondern ein deutliches Minimum aufweist, was auf den jeweils höheren Gehalt an einer Komponente und auf die zu geringe Diffusionsgeschwindigkeit zurückgeführt wird. Die beiden Autoren verlegen jedoch das Minimum in die eutektische Konzentration, was aber nur für jene Fälle gilt, bei denen der S. B. den eutektischen Punkt annähernd gleichartig umgibt.