

Eine Schnellmethode zur Aufnahme von Schmelzdiagrammen.

II. Mitteilung.

Von

L. Kofler und H. Winkler (Innsbruck).

(Eingelangt am 23. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jan. 1950.)

Bei der Mikrothermoanalyse und bei der in der I. Mitteilung¹ beschriebenen Schnellmethode zur Aufnahme von Schmelzdiagrammen werden bei der Herstellung der mikroskopischen Präparate die Substanzen zwischen Deckglas und Objektträger durchgeschmolzen und dann durch Abkühlen zum Erstarren gebracht. Für diesen Zweck benützten wir anfangs das Heizmikroskop. Dabei muß man den Mikroheiztisch auf die zum Durchschmelzen erforderliche Temperatur bringen, die oft wesentlich höher liegt als die Temperatur, bei der dann die Untersuchung des wiedererstarteten Präparats durchgeführt wird. Um das überflüssige Erhitzen des Mikroheiztisches zu vermeiden und um das Heizmikroskop ganz für seinen eigentlichen Zweck zur Verfügung zu haben, wurde ein „Vorwärmer“ eingerichtet. Dieser bestand zuerst aus einem langen Aluminiumblechstreifen, der am einen Ende auf eine elektrische Heizplatte angeschraubt war und mit dem anderen Ende frei in den Raum ragte. Diese einfache Einrichtung wurde während des Arbeitens dauernd im Betrieb gehalten und erfüllte ihren Zweck als „Vorwärmer“, denn auf dem Aluminiumstreifen standen jederzeit alle Temperaturbereiche zwischen Raumtemperatur und $\sim 300^\circ$ zur Verfügung. Dadurch konnten wir die mikroskopischen Präparate bei geeigneter Temperatur rasch schmelzen, ohne das Heizmikroskop zu mißbrauchen.

Aus dem Vorwärmer entwickelte sich die *Heizbank*, bei der durch entsprechende Auswahl und Form der Metalle ein annähernd lineares Temperaturgefälle im Bereich von $\sim 265^\circ$ bis $\sim 50^\circ$ erreicht und durch eine eichfähige Temperaturskala eine genaue Temperaturablesung möglich ist². Die Heizbank kann auch als selbständiges Gerät zur Bestimmung von Schmelzpunkten, eutektischen Temperaturen und für manche andere Zwecke benützt werden.

¹ A. und L. Kofler, Mh. Chem. 78, 23 (1948).

² L. und W. Kofler, Mikrochem. 34, 374 (1949).

Wenn man bei der Aufnahme von Zustandsdiagrammen die Heizbank nur als „Vorwärmer“ zur Herstellung der mikroskopischen Präparate benützt, so daß das Heizmikroskop ganz für die mikroskopische Untersuchung zur Verfügung steht, bedeutet dies eine beträchtliche Zeitersparnis.

Man kann aber die Heizbank auch unmittelbar für die thermische Analyse heranziehen und auf ihr die Punkte der primären Kristallisation und eutektische Temperaturen feststellen.

Zur Bestimmung der Punkte der primären Kristallisation achtet man auf das Klarschmelzen oder das Schmelzende und stellt beim Ablesen den Zeiger auf die Grenze zwischen den vollständig klaren und den eben noch trüben Tropfen. Wir streuen die Mischung in mehreren kleinen Häufchen auf die Heizbank und warten einige Sek., bis das Klarschmelzen nicht mehr weiter fortschreitet. Zum Beobachten und Ablesen empfiehlt sich die Anwendung einer Lupe mit etwa 6facher Vergrößerung.

Bei Systemen mit einfachem Eutektikum genügt oft ein gründliches Pulverisieren und Mischen in einer kleinen Reibschale, gegebenenfalls unter Zusatz einiger Tropfen eines leichtflüchtigen Lösungsmittels. Im allgemeinen ist es aber besser, die Mischung durchzuschmelzen. Daß durch das Schmelzen im allgemeinen eine innigere Mischung erzielt werden kann als durch noch so sorgfältige Verreibung der festen Substanz, ist bekannt. Aus diesem Grunde verläuft bei Gemischen, die vorher durchgeschmolzen wurden, die Klarschmelzgrenze mehr geradlinig als bei Gemischen, die durch bloßes Verreiben hergestellt wurden. Dazu kommt noch ein weiterer Umstand. Bei nur verriebenen Mischungen liegen in den nicht ganz klaren Tropfen die letzten Reste fester Substanz in Form von kleinen Kristallen vor, die sich oft nicht leicht von irgendwelchen Lichtreflexen unterscheiden lassen. In den Mischungen dagegen, die vorher durchgeschmolzen und nach dem Wiedererstarren verrieben wurden, erscheinen die nicht völlig geschmolzenen Tropfen milchig getrübt und heben sich dadurch scharfer von den klaren Schmelztropfen ab.

Das Durchschmelzen der Mischungen kann auf der Heizbank rasch und einfach durchgeführt werden. Man legt ein $\sim 0,4$ bis $0,8$ mm dickes, $\sim 12 \times 17$ mm messendes Blättchen aus Kupfer oder Aluminium oder ein Deckglas auf die Heizbank bei einer Temperatur, die etwa 20° über dem zu erwartenden Klarschmelzpunkt der Mischung liegt. Dann bringt man auf das Blättchen eine Lanzettnadel voll der Mischung. Das Schmelzen ist nach wenigen Sek. beendet, worauf man das Blättchen unverzüglich von der Heizbank auf eine kalte Unterlage überträgt. Wenn hier das Erstarren nicht sofort erfolgt, kratzt man mit der Lanzettnadel, an der noch Spuren der betreffenden Pulvermischung haften. Die erstarrte Masse wird auf einen Objektträger abgekratzt und hier durch Verreiben mit einem zweiten Objektträger oder mit einem kleinen Metallspatel gepulvert. Das Pulver wird durch Abstreifen vom Objektträger so auf die Heizbank gebracht, daß Tropfen nicht größer als ein Stecknadelkopf entstehen.

Bei dieser Arbeitsweise ist das Ablesen des Klarschmelzpunktes auf der Heizbank im allgemeinen leichter als im Kapillarröhrchen. Auch gefärbte Substanzen verursachen in der Regel keine Schwierigkeiten. Die Bestimmung läßt sich in einem Bruchteil der Zeit durchführen, die bei den bisherigen Methoden notwendig ist. Für das Durchschmelzen der Mischung auf der Heizbank, das Erstarren, Pulverisieren der erstarrten Masse und für die Bestimmung des Klarschmelzpunktes braucht man durchschnittlich etwa 3 Min.

Sehr stark flüchtige Stoffe eignen sich nicht für die Untersuchung auf der Heizbank. Dies gilt aber nur für ganz besonders hohe Flüchtigkeit, wie z. B. beim Campher, Borneol und Hexachloräthan. Bei anderen Substanzen, wie z. B. Salicylsäure, Benzoesäure und Veronal, deren leichte Sublimierbarkeit bekannt ist und in der Mikrochemie zu ihrem Nachweis benützt wird, kann man ohne Schwierigkeiten den Klarschmelzpunkt von Gemischen bestimmen. Denn auf der Heizbank erfolgt das Schmelzen der Mischung und die Ablesung des Klarschmelzpunktes rascher als eine Änderung der Zusammensetzung der Mischung durch Verflüchtigung der einen Komponente.

Bei manchen Mischungen mit leicht flüchtigen Stoffen beobachtet man nach der ersten raschen Ablesung des Klarschmelzpunktes allmählich ein schärferes Hervortreten der Grenze zwischen den klaren und den trüben Tropfen. Es scheiden sich nämlich in den vorher nur schwach getrüben Tropfen wieder größere Mengen von fester Substanz aus, bisweilen können die trüben Tropfen nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Min. wieder vollständig erstarren, während die klaren Tropfen entweder dauernd klar bleiben oder erst viel später ebenfalls zu kristallisieren beginnen. Diese Erscheinung, die man beispielsweise bei dem System Benzoesäure : Salicylsäure bei Mischungen beobachtet, die auf dem von der Salicylsäure absteigenden Ast des Diagramms liegen, ist in folgender Weise zu erklären. Aus den Schmelztropfen verflüchtigen sich beide Substanzen, aber die Benzoesäure in größerem Ausmaße. In den vorher getrüben Tropfen führt dies zur Ausscheidung einer vermehrten Menge von Salicylsäurekristallen, während in den klaren Tropfen längere oder kürzere Zeit hindurch oder überhaupt keine Ausscheidung von Salicylsäure erfolgt, daher keine Keime vorhanden sind und die Schmelze wenigstens einige Zeit hindurch in unterkühltem Zustand verharrt.

Auf der Heizbank kann man auch die *eutektische Temperatur* des Gemisches feststellen. Bei allen Mischungen mit Ausnahme des Eutektikums sieht man auf der Heizbank drei Zonen: Eine Zone mit klaren Schmelztropfen, anschließend eine „feuchte“ Zone und dann eine feste trockene Zone. Die „feuchte“ Zone entspricht dem Bereich zwischen der eutektischen Temperatur und dem Punkt der primären Kristallisation. Die Grenze zwischen Feucht und Trocken, der „*Schmelzbeginn*“, ist um

so schärfer, je näher das Mischungsverhältnis dem des Eutektikums liegt. Man kann aber auch bei weit davon abweichenden Mischungen die Grenze erkennen.

Für die Bestimmung der eutektischen Temperatur ist die Heizbank dem Kapillarröhrchen überlegen, und zwar — ganz abgesehen von der großen Zeitersparnis — hinsichtlich der Leichtigkeit der Ablesung, der guten Reproduzierbarkeit und der Empfindlichkeit. Beispielsweise kann man bei dem System Pyramidon : Phenacetin, bei dem das Eutektikum bei 80° und 32% Phenacetin liegt, die eutektische Temperatur in allen Mischungen zwischen 5 und 90% Phenacetin leicht und sicher erkennen. Bei dem System Zimtsäure : Benzoesäure (Eutektikum bei 83° und 53% Benzoesäure) erhielt *Schudel*³ im Kapillarröhrchen nur zwischen 40• und 71% Benzoesäure ungefähr gleiche „Auftaupunkte“; bei Mischungen mit einem höheren oder niedrigeren Benzoesäuregehalt beobachtete die Autorin höhere Werte, z. B. fand sie bei einem Benzoesäuregehalt von 22,5% bzw. 91,5% Auftaupunkte von 87° und $95,5^{\circ}$. Auf der Heizbank dagegen kann man im ganzen Bereich von 10 bis 90% Benzoesäure gleichmäßig die eutektische Temperatur von 83° ablesen.

Die auf der Heizbank ermittelten eutektischen Temperaturen stimmen im allgemeinen mit den auf dem Heizmikroskop abgelesenen überein. Die mikroskopische Arbeitsweise ist allerdings empfindlicher, denn hier kann man in der Regel schon bei nur 1% der einen Komponente die eutektische Temperatur am Schmelzbeginn erkennen⁴.

Bei *Mischungen genau im eutektischen Verhältnis* ist auf der Heizbank ein einheitlicher Schmelzpunkt, das heißt eine scharfe Grenze zwischen fest und flüssig ohne dazwischenliegende feuchte Zonen zu erwarten. Um dies zu erreichen, muß das Gemisch bei feinsten Korngröße homogen sein, eine Forderung, die oft nicht leicht zu erfüllen ist. Das gilt in gleicher Weise auch für die Bestimmung im Kapillarröhrchen und unter dem Mikroskop, wo man auch nur bei feinkörnigen homogenen eutektischen Mischungen einen scharfen Schmelzpunkt erhält.

Bei Systemen mit *Molekülverbindungen* genügt bloßes Verreiben der festen Substanz nicht; hier ist ein vorausgehendes Durchschmelzen unerlässlich, um die verschiedenen eutektischen Temperaturen und die Schmelzpunkte der Molekülverbindungen festzustellen. In einzelnen Fällen erhält man auch ohne vorausgehendes Durchschmelzen den Schmelzpunkt einer Molekülverbindung, nämlich dann, wenn sich die Molekülverbindung schon beim bloßen Verreiben bei Raumtemperatur oder unmittelbar beim Auflegen auf die Heizbank bildet. Trotzdem

³ *H. Schudel*, Beiträge zur Bestimmung des Schmelzpunktes. Dissert. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich, 1947.

⁴ *L. und A. Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner, 1948.

empfiehlt sich ganz allgemein ein Durchschmelzen und Verreiben der erstarrten Masse, weil dadurch ein scharfer Schmp. der Molekülverbindung erreicht wird.

Verbindet man die Punkte des Schmelzbegins, so erhält man eine Kurve, die der „Sinterpunktkurve“ von *Stock*⁵ bzw. der „Auftaukurve“ von *Rheinboldt*⁶ entspricht, dabei „weist ein steiles und spitzes Maximum wie ein Zeiger“ auf die Verbindung (*Stock*⁵). Für die Beurteilung der Zusammensetzung einer Molekülverbindung zieht *Stock* die „Sinterpunktkurve“ der nach seiner Meinung schwieriger und weniger zuverlässig bestimmbar Schmelzpunktskurve vor. *Rheinboldt* benützt eine Kombination beider Kurven zur Charakterisierung.

Auf der Heizbank lassen sich beide Kurven, die des Schmelzbegins und des Schmelzandes, ohne Schwierigkeiten und in viel kürzerer Zeit ermitteln als im Kapillarröhrchen.

Das Wesen unserer in der I. Mitt. beschriebenen Schnellmethode besteht darin, daß zuerst mit Hilfe unserer „Kontaktmethode“ in einem einzigen mikroskopischen Präparat festgestellt wird, ob das System ein einfaches Eutektikum, eine oder mehrere Molekülverbindungen oder Mischkristalle bildet. Dabei wird gleichzeitig die eutektische Temperatur und die Temperatur anderer ausgezeichnete Punkte festgestellt. Nachdem durch diese sozusagen qualitative Analyse die Grundform des Systems erkannt ist, haben die Versuche mit Mischungen nur noch die Aufgabe, die qualitativen Verhältnisse zu ermitteln.

Für diese letzteren Versuche ziehen wir nun, soweit es sich nur um die Bestimmung des Schmelzandes von Mischungen und nicht um irgendwelche besser unter dem Mikroskop zu lösende Fragen handelt, die Heizbank heran. Dadurch läßt sich der Zeitaufwand für die Aufnahme eines Schmelzdiagramms weiter herabsetzen; bei Systemen mit einfachem Eutektikum auf etwa 40 Min.

Die Heizbank und das Heizmikroskop sind bei den Optischen Werken *C. Reichert*, Wien XVII, erhältlich.

⁵ *A. Stock*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2059 (1909).

⁶ *H. Rheinboldt*, J. prakt. Chem. **111**, 242 (1925); in *Houben*, Die Methoden der organischen Chemie, Bd. I, S. 1169. 1925.