

# Über die Anwendbarkeit konsistometrischer Messungen beim Studium binärer Systeme

Von

Branko S. Brčić, Ljubo Golič, Jernej Jernejčič und Peter Žemva

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Ljubljana

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juli 1962)

Mit einem modifizierten *Höppler*-Konsistometer verfolgten wir die Temperaturabhängigkeit der Stempelsenkung bei verschiedenen Zusammensetzungen in den Systemen  $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$  und  $\text{ZnSO}_4\text{—KCl}$ . Die Ergebnisse zeigen, daß man auf Grund solcher Messungen Aussagen über die Form der Zustandsdiagramme machen kann. Außerdem ergänzen die Messungen im System  $\text{ZnSO}_4\text{—KCl}$  die Literaturangaben.

Bei unseren Untersuchungen der Systeme  $\text{Ca(OH)}_2\text{—Ca(NO}_3)_2$  und  $\text{CaO—Ca(NO}_3)_2$  konnten wir die thermische Analyse nicht anwenden, da sich die Komponenten der Systeme thermisch zersetzen. Um die Temperaturen zu untersuchen, bei denen in diesen Systemen Schmelzen auftreten, entschieden wir uns für modifizierte konsistometrische Messungen, wobei wir die Stempelsenkung beim Erhitzen verfolgten. Solche Messungen, kombiniert mit DTA und TGA, erwiesen sich als erfolgreich<sup>1</sup>.

Seitdem wir die ersten Messungen dieser Art ausgeführt haben<sup>2,3</sup>, wurden ähnliche Methoden auch in der Literatur beschrieben. *Berhenke*<sup>4</sup> bestimmte die Reinheit organischer Substanzen auf Grund der Stempelsenkung in Abhängigkeit von der Temperatur. *Fischer* und *Abendroth*<sup>5</sup> konnten auf Grund solcher Messungen das Zustandsdiagramm des

<sup>1</sup> B. S. Brčić, Lj. Golič, J. Jernejčič, J. Šiftar und B. Volavšek, Mh. Chem. **93**, 550 (1962).

<sup>2</sup> J. Podboj, Diplomarbeit, Univ. Ljubljana 1960.

<sup>3</sup> M. Čuk, Diplomarbeit, Univ. Ljubljana 1960.

<sup>4</sup> L. F. Berhenke, Analyt. Chem. **33**, 65 (1961).

<sup>5</sup> W. Fischer und H. J. Abendroth, Z. anorg. Chem. **308**, 98 (1961).

Systems NaCl—Na<sub>2</sub>O aufstellen, was mittels üblicher thermischer Analyse nicht möglich war, da die Schmelze außerordentlich aggressiv ist. Das Zustandsdiagramm in diesem System zeigt nur ein Eutektikum.

Um festzustellen, ob sich unsere Methode auch für kompliziertere binäre Systeme eignet, entschieden wir uns für die Untersuchung der Systeme NaNO<sub>3</sub>—KNO<sub>3</sub> und ZnSO<sub>4</sub>—KCl, deren Zustandsdiagramme in der Literatur schon beschrieben sind<sup>6,7</sup>.

### Experimenteller Teil

Die Stempelsenkung in die Substanz verfolgten wir mit einem *Höppler*-Konsistometer. Da aber dieses in seiner Originalausführung für isotherme Messungen bis höchstens 150° C bestimmt ist, mußten wir es umbauen. Ein Heizblock aus rostfreiem Stahl, dessen Querschnitt in der Abb. 1 wiedergegeben ist, wurde konstruiert.

In ein Gehäuse aus rostfreiem Stahl (1), das eine Öffnung für das Thermolement (2) und zwei mit Teflon isolierte Durchführungen (3) für den Heizstrom hat, ist ein walzenförmiger Block (4) aus rostfreiem Stahl eingesetzt. Der Block hat eine 30,0 mm tiefe Bohrung (5) von 10,0 mm Durchmesser für die Probe und daneben eine engere Bohrung (6) für das Thermolement. Die Heizwicklung ist gegen den Block mit Glimmer und gegen das Gehäuse mit Asbest isoliert. Der Deckel (7) mit der Führung (8) für den Stempel ist mit einem Gewinde versehen und wird auf das Gehäuse geschraubt. Die Apparatur ermöglicht ungestörte Messungen bis 650° C.

Die Temperatur wurde mit einem Ni—NiCr-Thermolement nach der Ausschlagmethode gemessen. Das Thermolement wurde in der Apparatur bei den Schmelzpunkten von AgNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> und PbCl<sub>2</sub> geeicht. Als Schmelzpunkt wurde die Temperatur bei 50proz. Stempelsenkung betrachtet, da bei dieser Stempelsenkung noch eine genügende Menge der festen Phase mit der Schmelze im Gleichgewicht ist.

Die Aufheizgeschwindigkeit wurde von Hand mittels eines regelbaren Transformators nach vorher festgesetztem Programm auf 2,5 bzw. 10° C/Min. reguliert.

Die pulverförmige Probe wird durch einen Trichter in die Bohrung des Heizblocks eingefüllt. Der Stempel mit der Führung wird montiert und mit dem entsprechenden Gewicht beschwert. Beim Erhitzen verfolgen wir die Temperaturabhängigkeit der Stempelsenkung. Bei den Vorversuchen wurde festgestellt, daß sich für die Messungen am besten ein Stempel von 7,5 mm Durchmesser, beschwert mit einem Gewicht von 250 g, eignet. Alle weiter beschriebenen Messungen wurden mit einer so ausgestatteten Apparatur ausgeführt. In allen Fällen wurde ca. 1 g der Probe eingefüllt, was einer Stempelsenkung von 6 bis 8 mm entspricht.

Als Ausgangsstoffe dienten uns KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> und KCl p. a. (Riedel-Haen, Seelze), die im Trockenschrank 2 Stdn. bei 120° C getrocknet wurden. ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O p. a. (E. Merck, Darmstadt) wurde bei 280° C dehydratisiert und anschließend bei 294° C im Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Im wasser-

<sup>6</sup> E. Jänecke, Z. anorg. Chem. **259**, 92 (1949).

<sup>7</sup> N. P. Lužnaja und I. P. Verešetina, J. priklad. Chim. **22**, 952 (1949); Chem. Abstr. **46**, 4346 (1952).

freien  $\text{ZnSO}_4$  wurde Zn komplexometrisch bestimmt<sup>8</sup> (gef. 40,50% Zn, ber. 40,45%). Die mit analytischer Genauigkeit gewogenen Komponenten wurden in der Reibschale innig vermischt. Beim System  $\text{ZnSO}_4\text{—KCl}$  wurde das Mischen in der Trockenbox mit Gummihandschuhen ausgeführt.

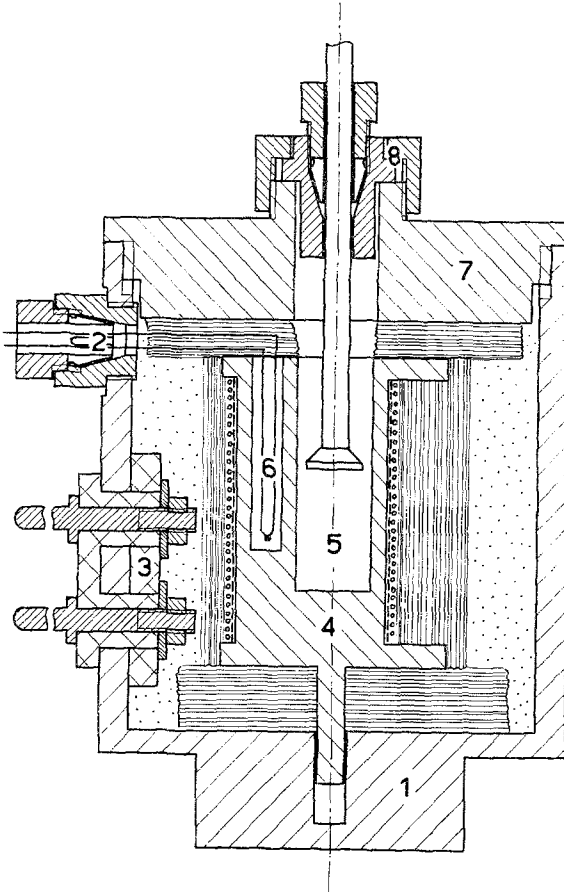


Abb. 1. Heizblock

### Ergebnisse

Die Meßergebnisse sind in Form von Diagrammen, in denen die Stempelsenkung in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen ist, wiedergegeben. Zum besseren Vergleich ist die Stempelsenkung in Prozenten der Gesamtstempelsenkung angegeben, da bei verschiedenen Proben wegen verschiedener Schüttdichte der Gesamtbetrag der Stempelsenkung verschieden ist.

<sup>8</sup> G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, S. 78, Enke, Stuttgart 1956.

Im System  $\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3$  wurden die Messungen mit den Aufheizgeschwindigkeiten 2,5 und  $10^\circ \text{C}/\text{min}$  ausgeführt. Da sich die Meßwerte jedoch nicht wesentlich unterscheiden, sind nur die Ergebnisse für die Aufheizgeschwindigkeit  $10^\circ \text{C}/\text{min}$  wiedergegeben. Die Messungen ließen

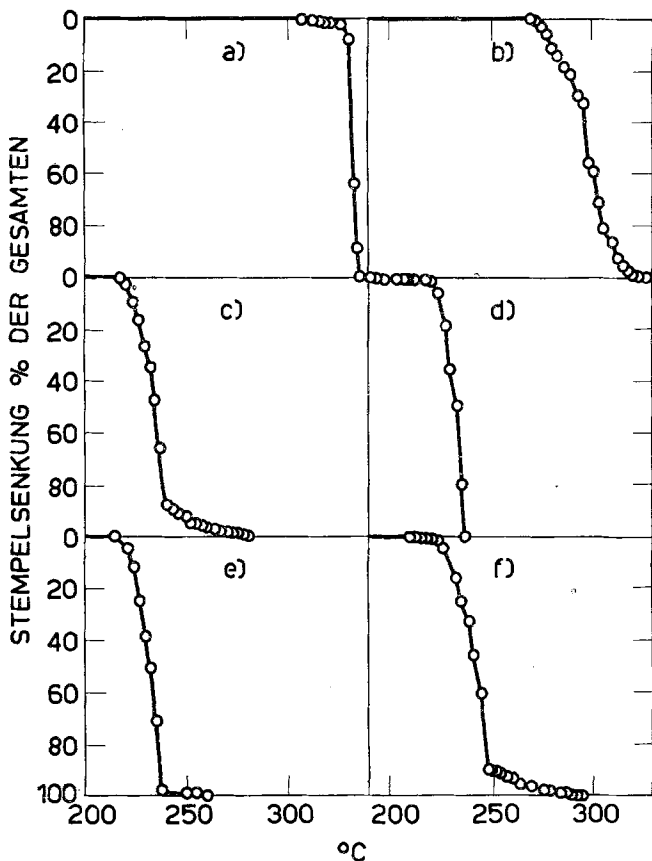


Abb. 2. System  $\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3$ . Temperaturabhängigkeit der Stempelsenkung für einige Zusammensetzungen  
 a)  $\text{KNO}_3$ ; b) 90 Mol%  $\text{KNO}_3$ ; c) 60 Mol%  $\text{KNO}_3$ ; d) 50 Mol%  $\text{KNO}_3$ ; e) 45 Mol%  $\text{KNO}_3$ ; f) 30 Mol%  $\text{KNO}_3$

sich auf  $\pm 3^\circ \text{C}$  reproduzieren. Es wurden auch einige Messungen mit erstarrten Schmelzen ausgeführt. Die pulverförmigen Proben wurden im Heizblock auf ca.  $350^\circ \text{C}$  erhitzt und die so hergestellten Schmelzen auf  $150^\circ \text{C}$  abgekühlt. Die Meßergebnisse mit erstarrten Schmelzen unterscheiden sich nicht wesentlich von denen mit nicht vorerhitzten (pulverförmigen) Proben. Einige Resultate sind in der Abb. 2 wiedergegeben.

Im System  $\text{ZnSO}_4$ — $\text{KCl}$  mußten wir uns wegen des begrenzten Temperaturbereiches unserer Apparatur auf das Intervall zwischen 30 und

82,5 Mol% KCl beschränken. Alle Messungen wurden sowohl mit pulverförmiger Probe als auch mit erstarrter Schmelze ausgeführt. Letztere wurde so hergestellt, daß wir das pulverförmige Gemenge bis zur vollkommenen Stempelsenkung erhitzten; dann wurde der Stempel heraus-

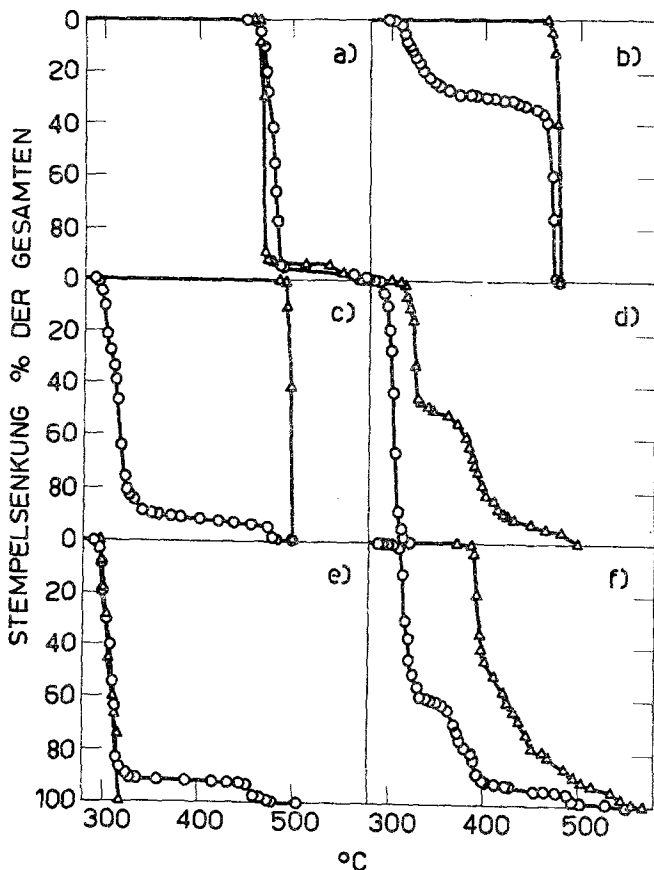


Abb. 3. System  $\text{ZnSO}_4$ -KCl. Temperaturabhängigkeit der Stempelsenkung für einige Zusammensetzungen  
 a) 30 Mol% KCl; b) 38,1 Mol% KCl; c) 50 Mol% KCl; d) 55 Mol% KCl; e) 70 Mol% KCl;  
 f) 80 Mol% KCl

○ — ○ Pulverförmiges Gemenge      △ — △ Erstarrte Schmelze

gezogen und die Schmelze auf  $150^\circ\text{C}$  abgekühlt. Einige Meßergebnisse sind in der Abb. 3 wiedergegeben (Aufheizgeschwindigkeit  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

#### Diskussion

Die Definition der Temperatur des Schmelzbeginns ist schwierig, da die erste minimale Stempelsenkung auch eine Folge des Sinterns sein könnte. Wir nehmen an, daß eine flüssige Phase erst bei der Temperatur der 5proz. Stempelsenkung mit Sicherheit auftritt. Tragen wir also die

Temperatur der 5proz. und der 100proz. Stempelsenkung (wobei wir die ganze Probe als geschmolzen annehmen) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben auf, so entstehen Diagramme, die ungefähr die Zustandsdiagramme der untersuchten Systeme ergeben.

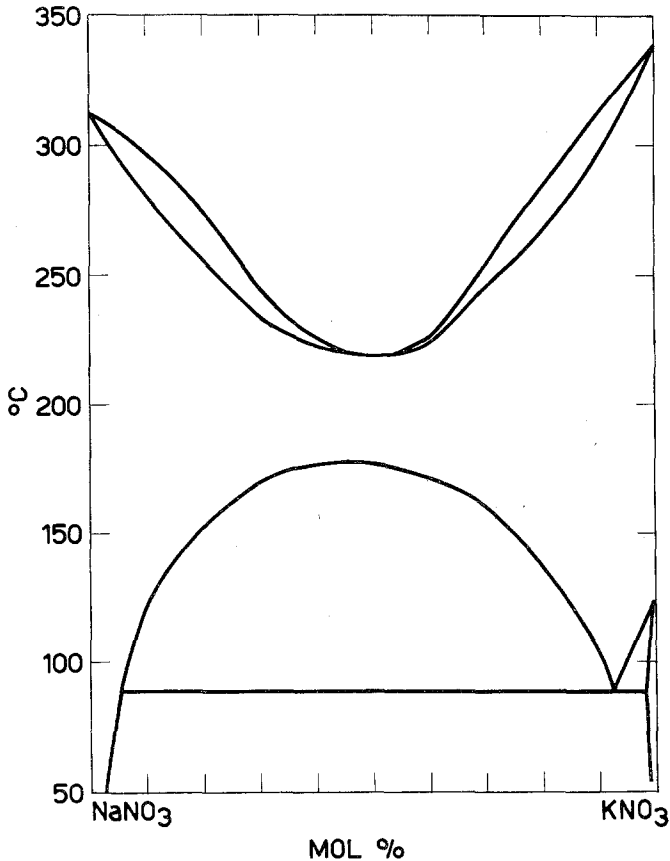


Abb. 4. Zustandsbild des Systems NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> nach E. Jänecke

Nach Jänecke<sup>6</sup> scheidet sich im System NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> beim Abkühlen aus der Schmelze eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen ab, die bei 50 Mol% KNO<sub>3</sub> ein Schmelzpunktsminimum bei 225° C haben. Nach D'Ans-Lax<sup>9</sup> dagegen ist das Schmelzpunktsminimum bei 218° C. Die Temperatur des Minimums ist also ziemlich ungenau bestimmt, was auch Zernike<sup>10</sup> angibt. Bei weiterer Abkühlung kommt es zur Entmischung

<sup>9</sup> J. D'Ans und E. Lax, Taschenb. Chemiker u. Physiker, S. 988, Springer, Berlin 1943.

<sup>10</sup> J. Zernike, *Chemie. Phase Theory*, p. 223, Kluwer, Deventer-Antwerp-Djakarta 1955.

der Kristalle. Die maximale Entmischungstemperatur ist  $180^{\circ}\text{C}$  bei 50 Mol%  $\text{KNO}_3$ . Außerdem hat  $\text{KNO}_3$  im festen Zustand noch eine polymorphe Umwandlung. Das Zustandsdiagramm nach *Jänecke*<sup>6</sup> zeigt die Abb. 4; das Diagramm auf Grund unserer Messungen ist in der Abb. 5 wiedergegeben.

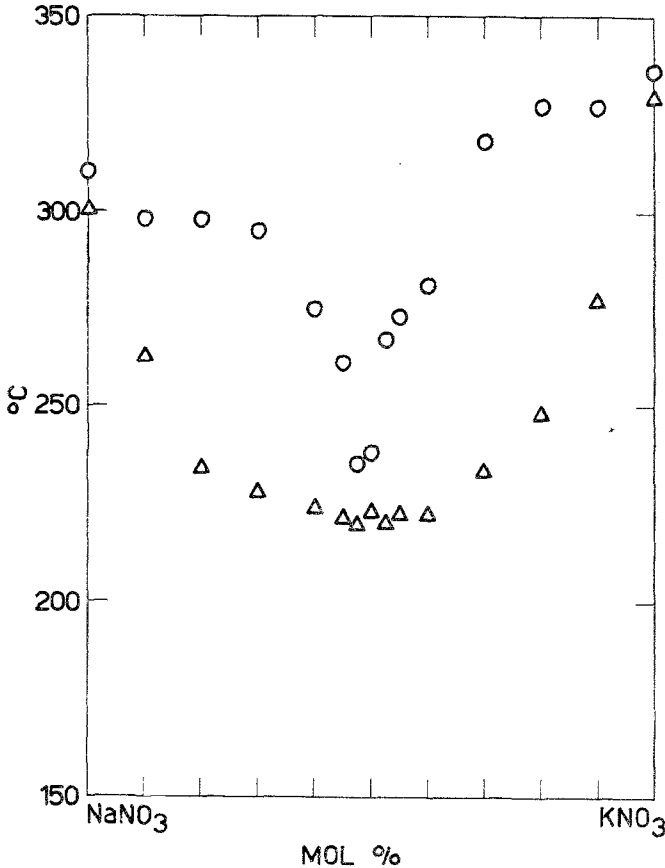


Abb. 5. Zustandsdiagramm des Systems  $\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3$  nach unseren Messungen  
 △ 5proz. Stempelsenkung      ○ 100proz. Stempelsenkung

Vergleichen wir die beiden Diagramme, so sehen wir, daß der Typ derselbe ist, die Temperaturen jedoch, bei denen die feste Phase verschwindet, sind in unserem Diagramm bedeutend höher. Einer der Gründe hierfür könnte darin liegen, daß sich die Zusammensetzung der Schmelze unter dem Stempel anders verändert, als es den Gleichgewichtsbedingungen entsprechen würde, was auch *Fischer* und *Abendroth*<sup>5</sup> vermuten. Andererseits können wir aber gerade wegen dieser Erscheinung die Zusammensetzung beim Schmelzpunktminimum schärfer bestimmen.

Nach *Lužnaja* und *Vereščetina*<sup>7</sup> zeigt das System  $\text{ZnSO}_4$ — $\text{KCl}$  zwei Eutektika: bei 38,1 Mol%  $\text{KCl}$  und  $466^\circ\text{C}$  und bei 68,8 Mol%  $\text{KCl}$  und  $295^\circ\text{C}$ , zwischen denen die Phase  $\text{KCl} \cdot \text{ZnSO}_4$  mit einem Schmp. von  $486^\circ\text{C}$  liegt. Im Bereich mit mehr als 75 Mol%  $\text{KCl}$  verzeichnen die

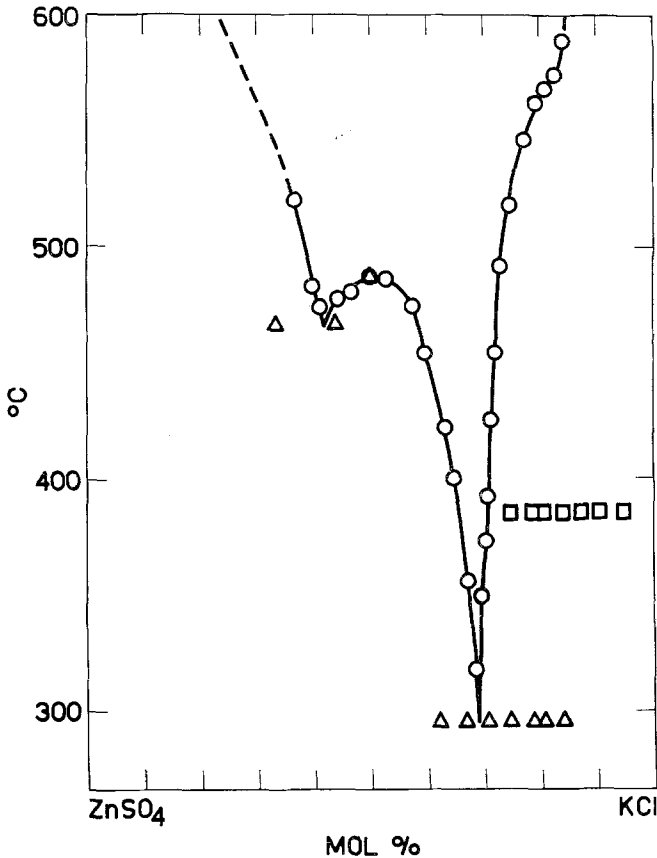


Abb. 6. Zustandsdiagramm des Systems  $\text{ZnSO}_4$ — $\text{KCl}$  nach *N. P. Lužnaja* und *I. P. Vereščetina*  
 ○—○ Bildung erster Kristalle    △ Erstarren der Schmelze  
 □ Umwandlung im festen Zustand

Autoren beim Erwärmen noch einen endothermen Effekt bei  $385^\circ\text{C}$ , den sie einer Umwandlung im festen Zustand bzw. der Bildung der Phase  $6 \text{KCl} \cdot \text{ZnSO}_4$  oder einer ternären Verbindung zuschreiben. Außerdem vermuten die Autoren bei noch höherem  $\text{KCl}$ -Gehalt eine Phase „Y“, die weiter nicht untersucht wurde. Die eutektische Schmelze bei 68,8 Mol%  $\text{KCl}$  zeigt eine große Neigung zur Unterkühlung (bis zu  $160^\circ\text{C}$ ). Nach *Anosov* und *Pacukova*<sup>11</sup> ist der Dissoziationsgrad von  $\text{KCl} \cdot \text{ZnSO}_4$  beim

<sup>11</sup> *V. J. Anosov* und *N. N. Pacukova*, *J. neorg. Chim.* **1**, 1223 (1956); *Chem. Abstr.* **51**, 829 i (1957).



Schmelzpunkt 14,2%. Das Zustandsdiagramm nach den Literaturangaben<sup>7</sup> ist in der Abb. 6 wiedergegeben. Die Abb. 7 zeigt das Diagramm auf Grund unserer Messungen mit pulverförmigen Gemengen und Abb. 8 das Diagramm aus den Messungen mit erstarrten Schmelzen.

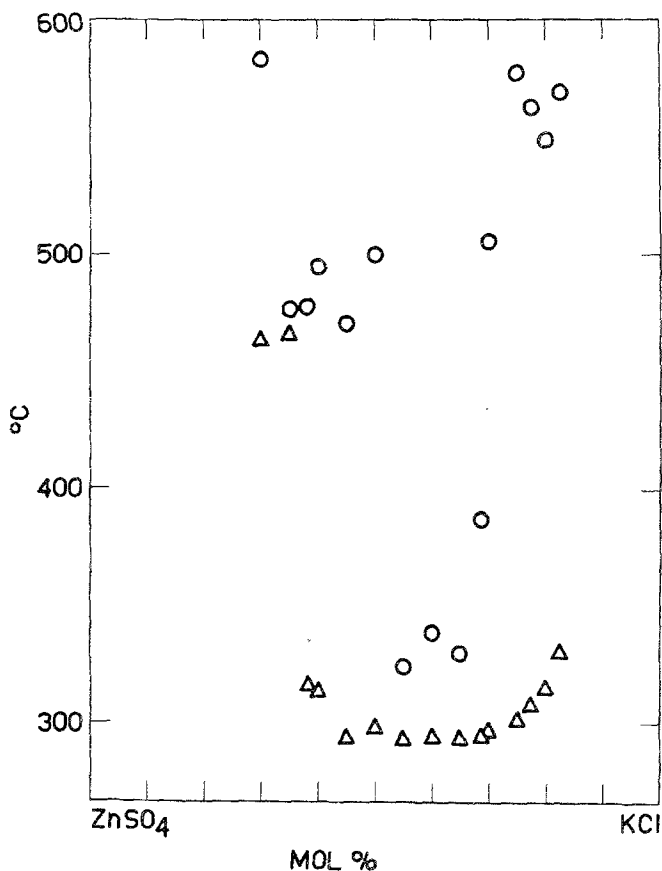


Abb. 7. Zustandsdiagramm des Systems  $\text{ZnSO}_4$ -KCl nach unseren Messungen an pulverförmigen Gemengen

△ 5proz. Stempelsenkung      ○ 100proz. Stempelsenkung

Wir möchten sofort darauf hinweisen, daß sich, im Gegensatz zu den Befunden im System  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ , einige der Messungen mit pulverförmigem Gemenge und erstarrter Schmelze der gleichen Zusammensetzung wesentlich unterscheiden. So beginnt bei pulverförmigen Gemengen im Bereich zwischen 38,1 und 82,5 Mol% KCl die Stempelsenkung schon bei ca. 300° C, was der Temperatur des Eutektikums bei 68,8 Mol% KCl entspricht. Bei Messungen mit erstarrter Schmelze dagegen können wir deutlich drei Bereiche unterscheiden. Bis zu 50 Mol% KCl be-

ginnt die Stempelsenkung bei ca. 470° C, zwischen 50 und 75 Mol% KCl bei 300° C und über 75 Mol% KCl bei ungefähr 390° C. Eine Ausnahme bildet die erstarrte Schmelze mit 50 Mol% KCl, die ziemlich scharf bei 500° C schmilzt, was das Vorhandensein der Verbindung  $\text{KCl} \cdot \text{ZnSO}_4$

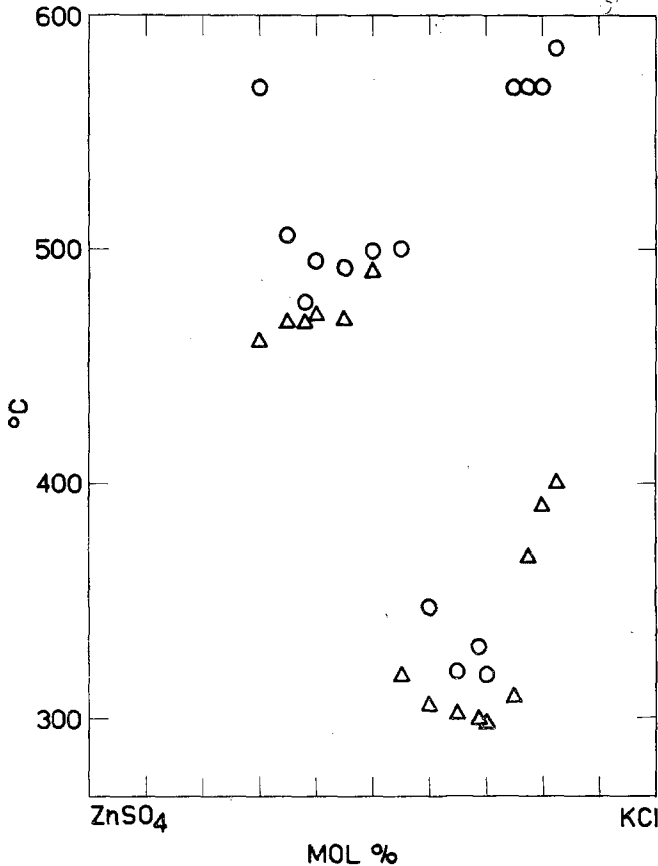


Abb. 8. Zustandsdiagramm des Systems  $\text{ZnSO}_4$ -KCl nach unseren Messungen an erstarrten Schmelzen

△ 5proz. Stempelsenkung      ○ 100proz. Stempelsenkung

beweist. Der Grund für diesen Unterschied ist offensichtlich der, daß sich die Verbindung  $\text{KCl} \cdot \text{ZnSO}_4$  erst beim Erhitzen bildet. Die Stempelsenkung im Bereich mit mehr als 77,5 Mol% KCl deutet auf ein Schmelzen bei 390° C. Diese Schmelze ist offenbar im Zusammenhang mit den thermischen Effekten, die *Lužnaja* und *Vereščetina*<sup>7</sup> beim Erhitzen verzeichnet haben. Da aber die Temperaturen, bei denen sich nach diesen Autoren die ersten Kristalle bilden bzw. nach unseren Messungen die letzten verschwinden, ziemlich höher liegen, kann man vermuten, daß es

zur Bildung einer inkongruent schmelzenden Phase kommt. Da im Bereich unter 77,5 Mol% KCl die Stempelsenkung schon unter 390° C beginnt, ist die Zusammensetzung dieser Phase wahrscheinlich  $4 \text{ KCl} \cdot \text{ZnSO}_4$ .

Es ergibt sich also, daß die beschriebene Methode einen Einblick in das Zustandsbild binärer Systeme mit einem Eutektikum oder Schmelzpunktsminimum gibt. Die Methode ist in der Ausführung einfach und braucht wenig Substanz. In komplizierteren Systemen, wie z. B. in denen, wo sich intermediäre Verbindungen bilden, geben nur die Messungen mit erstarrter Schmelze eindeutige Ergebnisse.