



Mikro-Thermomethoden

Ziel des Versuchs

ist, die Grunderscheinungen des Phasengleichgewichts fest-flüssig an Zweistoff-Systemen zu studieren. Das Schmelzdiagramm (Schmelztemperaturen als Funktion des Molenbruchs) soll für die Grenzfälle

- a) vollständiger Mischbarkeit in der festen Phase,
- b) vollständiger Unmischbarkeit der festen Phasen (Schmelzpunktniedrigung, eutektischer Punkt, evtl. Molekülbildung (dystektischer Punkt))

qualitativ verstanden werden.

Schmelztemperatur und eutektische Temperaturen sollen zur Identifizierung einer unbekanntes Substanz herangezogen werden (mit geeigneten Testsubstanzen).

Vorausgesetzte Kenntnisse

Schmelzdiagramme, Eutektikum, Dystektikum

Theoretische Grundlagen

Reine Stoffe haben eine feste Schmelztemperatur, bei der die feste Phase (Kristalle) mit der flüssigen Phase (Schmelze) im Gleichgewicht ist (beide Phasen liegen nebeneinander vor). Die Schmelztemperatur gestattet Rückschlüsse auf Reinheit und Identität der Substanz.

Binäre Systeme schmelzen im Allgemeinen nicht bei einer festen Temperatur, sondern innerhalb eines endlichen Temperaturbereiches. Bei gegebener Zusammensetzung x_B der festen Phase (Molenbruch der Komponente B: $x_B = \frac{n_B}{n_A+n_B}$) beginnt der Schmelzvorgang bei einer Temperatur T_1 , bei einer höheren Temperatur T_2 schmelzen die letzten Kristalle. Im Temperaturbereich $T_1 < T < T_2$ liegen Schmelze und feste Phase nebeneinander vor (Zweiphasengebiet), oberhalb von T_2 existiert nur die Schmelze. Durch Auftragen von T_1 und T_2 als Funktion des Molenbruchs x_B erhält man das Schmelzdiagramm. Es gibt eine Vielzahl von Schmelzdiagrammtypen, von denen im Versuch nur drei häufig vorkommende Grenzfälle untersucht werden.

Für die schnelle **qualitative** Ermittlung von Schmelzdiagrammen wird die Kontaktmethode verwendet. Dabei präpariert man eine Probe so, dass sich auf einem Objektträger beide reinen Substanzen in einer Kontaktzone berühren (siehe unten, Pkt.3). Innerhalb der Kontaktzone variiert der Molenbruch x_B von 0 (reine Substanz A) zu 1 (reine Substanz B). Die Kontaktzone wird im Mikroskop bei steigender Proben temperatur beobachtet. Das Aussehen des Kontaktpräparates ist in der folgenden Diskussion unter dem jeweiligen Schmelzdiagramm angegeben.

1. Systeme mit unbegrenzter Mischbarkeit in der festen Phase

Mischkristalle bilden sich, wenn beide Komponenten chemisch ähnlich sind und ähnliche Molekülstrukturen aufweisen. In diesem Fall können Moleküle der Substanz A an Gitterplätzen des Kristallgitters von Substanz B sitzen und eine einheitliche Kristallstruktur bilden. Die Gitterkonstante der Mischkristalle hängt i. a. von der Zusammensetzung ab. Ein bekanntes Beispiel ist das System Silber/Gold, das bei allen Molenbrüchen in der festen Phase mischbar ist. Derartige Systeme bezeichnet man auch als feste Lösungen. Das Schmelzdiagramm hat im einfachsten Fall folgendes Aussehen:

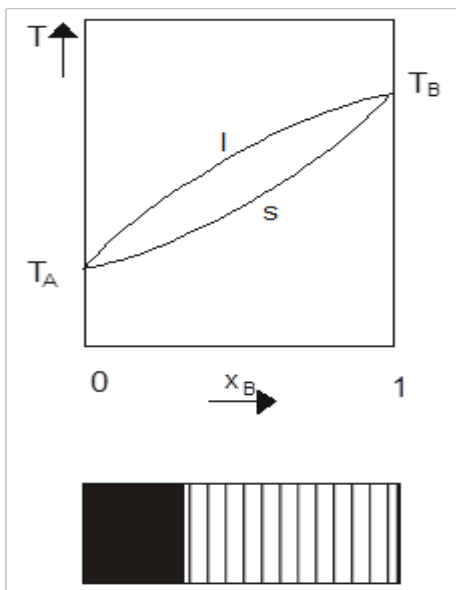


Abbildung 1 – Schmelzdiagramm bei vollständiger Mischbarkeit

Ein Mischkristall mit dem Molenbruch x_B beginnt zu schmelzen, wenn die durch die Soliduskurve s gegebene Schmelztemperatur erreicht wird. Oberhalb der Liquiduskurve I ist alles geschmolzen. Im Temperaturbereich zwischen Solidus- und Liquiduskurve liegen flüssige und feste Phase nebeneinander vor. Bei einer gegebenen Temperatur kann die Zusammensetzung von flüssiger und fester Phase an der Liquidus- bzw. Soliduskurve direkt abgelesen werden. Da sich im Zweiphasengebiet die Zusammensetzung beider Phasen mit der Temperatur ändert, können Mischkristalle durch fraktioniertes Schmelzen und Rekristallisation gereinigt werden (analog zur fraktionierten Destillation).

Im Kontaktpräparat beginnt bei diesem Typ des Schmelzdiagramms der Schmelzvorgang in der reinen niedrigschmelzenden Komponente und schreitet bei steigender Temperatur allmählich, dem monotonen Anstieg der Schmelzkurve entsprechend, bis zur reinen zweiten Komponente fort.

2. Unmischbarkeit in der festen Phase; Systeme mit Eutektikum

Viele Verbindungen haben eine so unterschiedliche Molekül- und Kristallstruktur, dass in der festen Phase eine Bildung von Mischkristallen ausgeschlossen ist. In diesem sehr häufigen Falle liegen im festen Zustand die beiden reinen festen Phasen nebeneinander vor (häufig allerdings in so feiner Verteilung, dass die Kristallite der beiden reinen Komponenten erst bei mikroskopischer Betrachtung erkennbar sind).

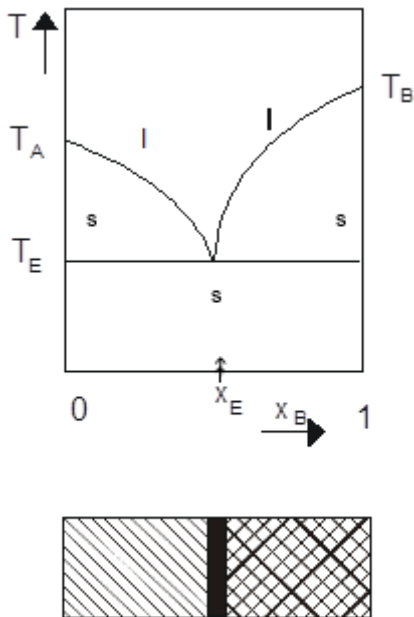


Abbildung 2 Schmelzdiagramm
mit Eutektikum

Das Schmelzdiagramm hat dann folgendes Aussehen:

Oberhalb der Liquiduskurve I bildet das System eine homogene Schmelze. Charakteristisches Merkmal ist, dass die Zugabe der zweiten Komponente (B) grundsätzlich eine Absenkung der Schmelztemperatur bewirkt (gegenüber der Schmelztemperatur T_A des reinen Stoffes (A)) und zwar unabhängig von der Art des zugemischten Stoffes (Gefrierpunktserniedrigung, siehe Versuch Kryoskopie). Beim Unterschreiten der Schmelztemperatur fallen reine Kristalle der Substanz A aus. Die Soliduskurve s verläuft bei vollständiger Unmischbarkeit entlang der y-Achse von T_A bis T_E , dann über die Parallele zur x-Achse bei T_E und dann wieder bei $x_B=1$ von T_E zu T_B . Es liegen hier nur die reinen Stoffe in der festen Phase vor. Bei Zugabe von Substanz B gilt eine analoge Überlegung: der

Schmelzpunkt nimmt relativ zu dem von reinem B mit steigendem Gehalt an A ab, wobei reine Kristalle B ausfallen. Beide Zweige der Schmelztemperaturkurve (Liquiduskurve) treffen sich im eutektischen Punkt, wo beide Komponenten gleichzeitig als reine Kristalle ausfallen (und deshalb ein besonders feinkörniges Gefüge bilden). Die eutektische Temperatur T_E ist die tiefste Temperatur, die eine Schmelze in diesem System haben kann. Eine Mischung der eutektischen Zusammensetzung x_E schmilzt mit einem scharfen Schmelzpunkt wie eine reine Substanz, während bei allen anderen Molenbrüchen ein Schmelzintervall auftritt. Die eutektische Temperatur ist für ein gegebenes Stoffpaar so charakteristisch wie die Schmelztemperatur der reinen Substanzen und kann deshalb zur Substanzidentifizierung herangezogen werden.

Bei jedem Mischungsverhältnis beginnt das Substanzgemisch bei der eutektischen Temperatur zu schmelzen. Deshalb wird an der Kontaktstelle der Schmelzprozess beginnen, unabhängig davon, ob dort genau die eutektische Zusammensetzung vorliegt oder nicht.

Je nachdem, ob rechts und links der Kontaktstelle die Reinsubstanzen A und B vorliegen oder ein Mischungsgradient auftritt, beobachtet man beim weiteren Aufschmelzen des Präparates entweder nacheinander dann die Schmelzpunkte von A bzw. B oder ein Fortschreiten der Schmelzfront nach außen zu A und B.

In dem Fall kann man auch hier als letzte Schmelzpunkte erst den der niedrigschmelzenden Komponente und dann den der höherschmelzenden Komponente bestimmen.

3. Unmischbarkeit in der festen Phase; Systeme mit Verbindungsbildung

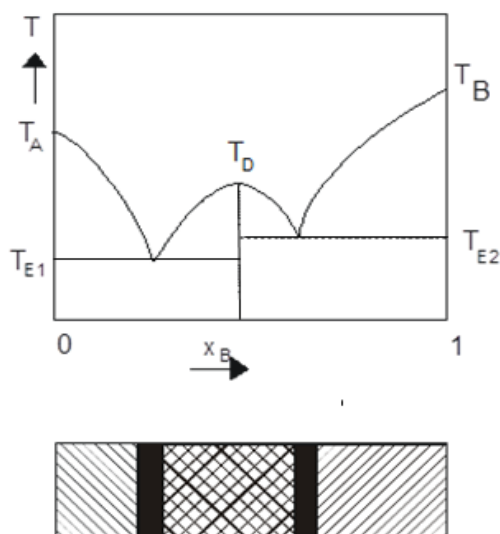


Abbildung 3 – Schmelzdiagramm einer Molekülverbindung

Punkte. Im Kontaktpräparat erscheinen bei steigender Temperatur zunächst zwei Schmelzbereiche der beiden Eutektika, die durch einen kristallinen (unterhalb der dystektischen Temperatur noch nicht geschmolzenen) Streifen der Molekülverbindung getrennt sind. An einem Präparat können somit beide eutektische, die dystektische und beiden Schmelztemperaturen der reinen Stoffe bestimmt werden.

Systeme mit mehreren dystektischen Punkten und entsprechend vielen Eutektika bereiten keine Probleme.

Durchführung

1. Apparatives

Grundlage der hier verwendeten Methoden ist die Mikro-Schmelztemperaturbestimmung, d. h. die Bestimmung von Schmelztemperaturen unter dem Mikroskop. Hierdurch hat man einmal den Vorteil geringen Substanzverbrauchs, zum anderen kann das Verhalten der einzelnen Mikrokristalle vor, bei und nach dem Schmelzen genau verfolgt werden, wodurch man eine Reihe kennzeichnender Eigenschaften der untersuchten Substanz feststellen kann, die bei der Makrobestimmung der Beobachtung entgehen. Dadurch ermöglicht die mikroskopische Betrachtung des Schmelzvorgangs beispielsweise eine sehr empfindliche Beurteilung der Reinheit eines Stoffes.

Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus einem elektrisch heizbaren runden Metallblock, dem Mikroheiztisch, der mit Hilfe einer verstellbaren Befestigungsvorrichtung auf den Objektstisch eines Mikroskops aufgesetzt werden kann. Die Heizung erfolgt über einen einstellbaren Widerstand. Zur Temperaturmessung ist links am Heiztisch ein Thermometer

(20 °C bis 260 °C) in einer Metallhülse angebracht. Dieses kann mit Hilfe der Vorrichtung links oben am Tubus durch das Okular zusammen mit dem Präparat beobachtet werden.

Der Unterschied in der Lichtbrechung von Kristallen und Schmelze ist in vielen Fällen so gering, dass die Kristalle sich in gewöhnlichem Licht von der Schmelze kaum abheben. Zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern zeigen anisotrope Substanzen (und dazu gehören die meisten Kristalle) jedoch auf Grund der Doppelbrechung Interferenzfarben und heben sich dadurch von der isotropen, nicht doppelbrechenden Umgebung (Schmelze oder substanzfreie Stellen) durch ein leuchtendes Farbenspiel ab. Es ist also zweckmäßig, Schmelzvorgänge mit polarisiertem Licht zu untersuchen.

2. Mikro-Schmelztemperaturbestimmung

Schmelztemperaturen können unter dem Mikroskop nach zwei Methoden bestimmt werden, und zwar in der „durchgehenden Arbeitsweise“ oder „im Gleichgewicht“. Bei der **durchgehenden Arbeitsweise** lässt man die Temperatur des Mikroheiztisches ohne Unterbrechung bis zum vollständigen Schmelzen der Substanz ansteigen. In der Nähe der Temperatur des Schmelzpunktes zerfließen zuerst die kleinsten Kriställchen; bei etwas höherer Temperatur folgen die größeren Kristalle, bei denen man vor dem vollständigen Schmelzen ein Abrunden der Ecken und Kanten beobachten kann. Auch bei reinen Substanzen, die theoretisch einen scharfen Schmelzpunkt haben, tritt praktisch ein - kleines - Schmelzintervall auf. Bei der Schmelztemperaturbestimmung **im Gleichgewicht** stellt man die Heizung ab, bevor die Substanz ganz geschmolzen ist. Die in den größeren Tropfen der Schmelze noch vorhandenen Kristallreste beginnen dann wieder zu wachsen; bei nochmaligem Heizen verkleinern sie sich erneut. Auf diese Weise kann man bei vielen unzersetzt schmelzenden Stoffen das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase einstellen und dadurch die Schmelztemperatur sehr genau bestimmen. Die Einstellung des Gleichgewichts der letzten Kristallreste mit der Schmelze wird als „letztes Gleichgewicht“ bezeichnet; es ist bei verunreinigten Substanzen oder binären Systemen von Bedeutung.

Es ist zu beachten, dass nur wenige Stoffe beim Erhitzen bis zur Schmelztemperatur unverändert bleiben. Meistens beobachtet man vor Erreichen der Schmelztemperatur Zersetzungs- oder Sublimationsvorgänge, die zu einer völligen Veränderung des Aussehens der Kristalle führen können. Häufig kondensieren die Substanzen an der Unterseite des Deckglases. Weiter besteht die Möglichkeit, dass vor Erreichen der Schmelztemperatur ein Modifikationswechsel erfolgt (Polymorphie), was im allgemeinen ebenfalls Veränderungen im Aussehen der Kristalle hervorruft. Derartige Stoffe werden im Versuch nicht verwendet.

3. Mikro-Thermoanalyse

Im Gegensatz zur üblichen Ermittlung von Schmelzdiagrammen binärer Systeme durch Aufnahme von Abkühlungskurven und Auswertung der darin auftretenden Knicke und Haltepunkte (siehe z.B. Versuch "Kryoskopie") werden bei der Mikro-Thermoanalyse statt der Erstarrungstemperaturen die Schmelztemperaturen einer Reihe von Systemen ermittelt, die die festen Komponenten in verschiedenen Zusammensetzungen enthalten. Dadurch können zahlreiche Schwierigkeiten umgangen werden, die sonst bei der thermischen Analyse organischer Systeme auftreten (z.B. Neigung zur Unterkühlung).

4. Die Kontaktmethode

Wie schon erwähnt, kann man mittels dieser Methode sehr schnell eine Aussage über den Typ des Schmelzdiagramms eines binären Systems erhalten. Man erhält jedoch keine quantitativen Daten für das vollständige Schmelzdiagramm; es können beispielsweise eutektische und dystektische Temperaturen ermittelt werden, aber nicht die dazugehörigen Zusammensetzungen. Bei der Kontaktmethode wird die Schmelzzone zweier sich zwischen Objektträger und Deckglas berührender fester Stoffe bei Temperaturänderungen unter dem Mikroskop beobachtet. Die dazu erforderlichen Kontaktpräparate werden folgendermaßen hergestellt:

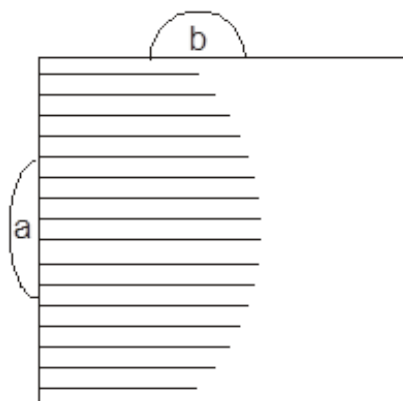


Abbildung 4 – Skizze
zur Präparation eines
Kontaktpräparates

Man legt zunächst ein Deckglas auf einen Objektträger ohne Substanz und bringt eine Probe der höherschmelzenden Substanz (a) an den Rand des Deckglases. Diese Probe bringt man auf einer kalibrierten Heizbank oder auf dem Mikroheiztisch zum Schmelzen, wobei die Schmelze durch Kapillarkräfte in den Raum zwischen Objektträger und Deckglas gezogen wird. Man achte darauf, dass die Schmelze nur etwa die Hälfte der Deckglasfläche einnimmt.

Dann lässt man die Schmelze erstarren. Nun bringt man die zweite (niedrigerschmelzende) Substanz (b) neben die erstarrte erste Substanz an den Rand des Deckglases (siehe

Abbildung) und erwärmt sie zum Schmelzen, wobei die Schmelze in den noch freien Raum zwischen Objektträger und Deckglas einfließt.

In der Berührungszone löst die Schmelze der zweiten Substanz etwas von der festen ersten Substanz. Meist ist es erforderlich, das Präparat nochmals vollständig durchzuschmelzen, um eine breitere Mischungszone und dadurch bessere Beobachtungsmöglichkeiten zu erhalten. Dann lässt man wieder abkühlen und erstarren. Beim Wiedererwärmen auf dem Mikroheiztisch können an solchen Kontaktpräparaten in der Mischungszone alle



Erscheinungen beobachtet werden, die im Schmelzdiagramm des betreffenden binären Systems zum Ausdruck kommen. Es ist vorteilhaft, diese Vorgänge in polarisiertem Licht zu beobachten, weil die Schmelze sich dann als dunkler Streifen deutlich von den infolge Doppelbrechung farbig aufleuchtenden Kristallen abhebt.

5. Identifizierung reiner (organischer) Stoffe

Man bestimmt zuerst die Schmelztemperatur der unbekanntes Substanz und dann die eutektischen Temperaturen von Systemen, die neben dieser Substanz eine geeignete Testsubstanz enthalten. Als Testsubstanz wählt man zweckmäßig solche, deren Schmelztemperaturen nicht allzu weit von der der Probe entfernt sind. Die Testsubstanzen sollen nicht zu leicht flüchtig und möglichst rein sein; sie dürfen mit der Probe keine Mischkristalle bilden. Mit den erhaltenen Temperaturen ist es möglich, den unbekanntes Stoff anhand einer geeigneten Identifizierungstabelle zu bestimmen (siehe Kofler: Thermo-Mikromethoden).

Zur Ermittlung der eutektischen Temperatur wird ein Kontaktpräparat mit der Testsubstanz hergestellt. Man kann jedoch auch zwei kleine, ungefähr gleiche Mengen (Augenmaß) der beiden Komponenten vermischen und zerreiben. Eine kleine Menge des heterogenen Gemenges wird auf einen Objektträger gebracht und mit einem Deckglas bedeckt. Wenn auf dem Mikroheiztisch die eutektische Temperatur erreicht ist, schmilzt ein Teil der Substanz zu Tropfen zusammen, die aber nicht klar sind, sondern noch Kristallreste der überschüssigen Komponente enthalten. Je nach Lage des eutektischen Punktes und zufällig angewandtem Mengenverhältnis ist der bei der eutektischen Temperatur schmelzende Anteil des Gemenges verschieden groß.

Aufgaben

- 1) Durcharbeiten von Übungsbeispielen nach spezieller Anweisung.
- 2) Qualitative Untersuchung einiger Schmelzdiagramme nach spezieller Anweisung.
- 3) Identifizierung einer unbekanntes organischen Substanz.

Hinweise

- 1) Die zu bearbeitenden Substanzen und Systeme werden vom Assistenten ausgegeben.
- 2) Für die Substanzidentifizierung sind die Schmelztemperaturtabellen im Kofler zu verwenden, wo auch eutektische Temperaturen angegeben sind.
- 3) Die hier benutzten Substanzen sind in der erforderlichen Reinheit teilweise schwierig zu beschaffen; deshalb ist **sparsamster Substanzverbrauch** geboten. Da es sich um ausgesprochene Mikromethoden handelt, wird die Beobachtung durch zu große Substanzmengen sogar erschwert.



- 4) Jede Verunreinigung der Substanzen während der Versuchsdurchführung hat zu unterbleiben. Vor jeder Substanzentnahme aus den Vorratsröhrchen muss der Mikrospatel gründlich gesäubert werden (Lösungsmittel und saubere Watte verwenden).**

Anzugebende Werte:

- 1) Zu jedem Übungsbeispiel Beobachtungen (in Stichpunkten) und ermittelte Temperaturen notieren
- 2) Skizze der Schmelzdiagramme,
- 3) Schmelz- und eutektische Temperaturen sowie Name der Substanz.

Literatur

P.W. Atkins "Physikalische Chemie", 2. Auflage, VCH 1996, Kap. 8.2