

## Schmelzpunktbestimmung nach Tottoli

### Vorbemerkungen

Schmelzpunkte werden immer durch Aufheizen bestimmt, niemals durch Abkühlen. Gerade organische Stoffe neigen zur Bildung unterkühlter Schmelzen - sie sind dann noch flüssig, sollten aber eigentlich schon fest sein. Egal mit welchem Gerät Sie also messen: Ist die Probe aufgeschmolzen und Sie haben keinen Wert abgelesen, kann die Probe nicht noch mal für eine zweite Messung verwendet werden.

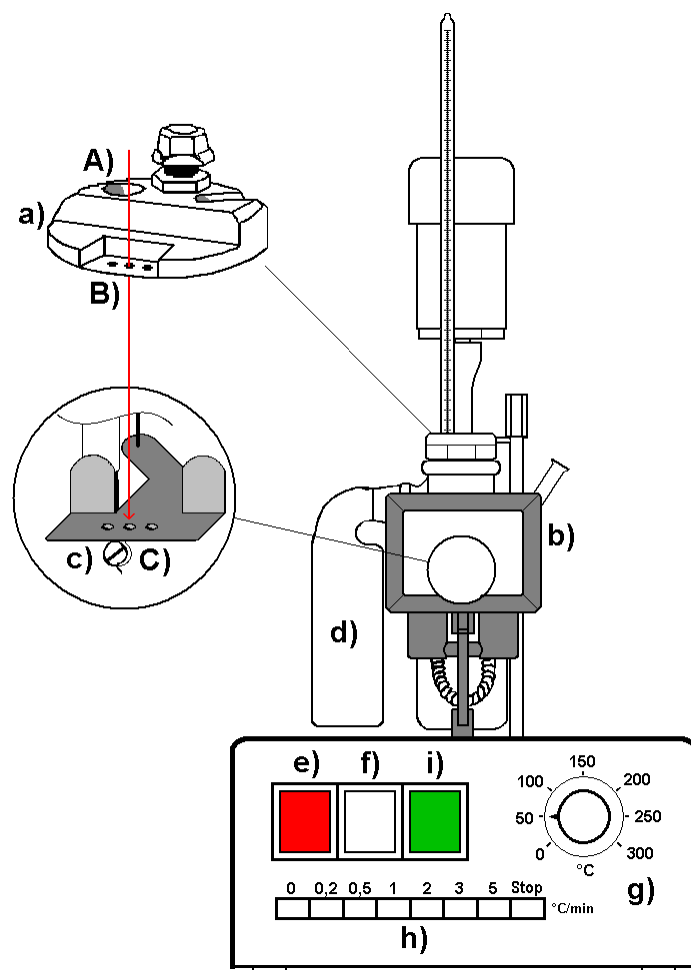
### Vorbereiten der Schmelzpunkt kapillare

Zum Messen des Schmelzpunktes werden kleine Kapillaren verwendet, das sind im Prinzip Mikroreagenzgläser mit einem Außendurchmesser von gerade mal einem Millimeter! Füllen Sie diese Kapillare mit Substanz, indem Sie mit dem offenen Ende in die zu prüfende Substanz stechen, bis der Feststoff ein paar Millimeter in die Kapillare eingedrungen ist. Nehmen Sie ein Stückchen trockenen Zellstoff und putzen Sie die Kapillare außen sauber.

Versuchen Sie, die in die Kapillare eingedrungene Festsubstanz auf den Boden der Kapillare zu klopfen. Das geht meistens nicht ganz freiwillig aber folgender Trick hilft:

- Halten Sie ein Glasrohr (eine Länge von 50 cm ist vollkommen ausreichend) auf einer harten Unterlage (Fliesen) senkrecht stehend und lassen Sie die Kapillare durch das Glasrohr hindurchfallen. (Sie werden von der Elastizität des Glases überrascht sein!)

Der Aufprall der Kapillare ist so heftig, dass die Substanz jetzt in aller Regel nach unten bis zum Boden der Kapillare hindurchrutscht.



## **Einsetzen der Kapillare in den Schmelzpunktsapparat**

Das Einsetzen müssen Sie üben! Auf dem Gerät befindet sich eine kompliziert geformte Glasmesszelle, in der Siliconöl variabel aufgeheizt und durch einen Motor beständig umgewälzt wird. Der Deckel a) dieser Messzelle enthält eine große Bohrung A); in die Sie Ihr eigenes Laborthermometer hineinstecken müssen und 3 kleine Bohrungen B), in die Sie maximal 3 Schmelzpunktskapillaren stecken können.

Die Kunst ist das Absetzen der Schmelzpunktskapillaren! Die Bohrungen B) sind einfach nur Löcher, darunter ist Luft und Silicon, aber keine Führung. Wenn Sie also jetzt einfach loslassen, fällt die Kapillare in das Gerät hinein und ist verloren! Lassen Sie also noch nicht los und schauen Sie durch die Lupe b), bis die Kapillare dort durch vorsichtiges Absenken ins Gesichtsfeld kommt. In der Lupe sehen Sie einen kleinen Blechträger c), der in der Mitte 3 Einkerbungen C) hat, in die Sie die Schmelzpunktskapillaren absetzen müssen. Wie es richtig geht, zeigt der rote Pfeil in der Abbildung.

## **Vorbereitung vor der Messung**

Schwenken Sie das Ausgleichsgefäß d) nach oben, um die Messzelle maximal mit Siliconöl aufzufüllen. Das Problem ist, dass Siliconöl sich beim Erwärmen stark ausdehnt, so dass bei jedem Aufheizvorgang das Siliconöl in das Ausgleichsgefäß übertritt und deshalb nach dem Abkühlen zurückgegossen werden muss. Schalten Sie mit dem Schalter e) das Gerät und mit dem Schalter f) die beiden Beleuchtungslampen ein.

## **Schmelzpunkt messen bei unbekanntem Schmelzpunkt**

Drehen Sie den Regler g) auf und beobachten Sie die Probe. Das Gerät heizt sehr rasch auf. Wenn die Probe schmilzt lesen Sie rasch die Temperatur an Ihrem Laborthermometer ab und haben so den ungefähren Schmelzpunkt ermittelt. Drehen Sie den Regler g) auf „0“ zurück und entfernen Sie die Kapillare. Präparieren Sie eine neue Probe und fahren Sie mit dem folgenden Abschnitt fort.

## **Schmelzpunkt messen bei bekanntem Schmelzpunkt**

Setzen Sie Schmelzpunktskapillare und Thermometer ein. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes gibt es 2 Methoden:

### **Quick and Dirty:**

Sie drehen „irgendwie“ am Regler g) und versuchen, so schnell wie möglich bis dicht unter den Schmelzpunkt aufzuheizen und regeln dann „irgendwie“ herum, dass die Temperatur nur noch ganz langsam steigt und lesen das Thermometer ab, wenn der Schmelzpunkt erreicht ist. Das ist dann „irgendwie“ der Schmelzpunkt.

### **Etwas genauer:**

Die Drucktasten h) kommen ins Spiel: Drücken Sie die Taste „0“. Danach Regler g) auf einen Wert von etwa 10 °C unter dem erwarteten Schmelzpunkt einstellen. Wenn diese Temperatur erreicht ist, starten Sie das Temperaturprogramm durch Drücken einer der entsprechenden Tasten. Beispiele:

- „2“ bedeutet, dass mit einer Geschwindigkeit von 2 °C/min weiter aufgeheizt wird.
- „Stop“ bedeutet, dass die augenblickliche Temperatur gehalten wird.
- „0“ bedeutet, dass das Temperaturprogramm ausgeschaltet ist und die Temperatur wieder auf den am Regler e) eingestellten Sollwert zurück fällt.

Am Schmelzpunkt sollte die Aufheizrate nicht größer als 0,5 °C/min sein! Das gilt übrigens auch für die Quick and Dirty-Methode!

### **Hinweis:**

An der Kontrolllampe i) erkennen Sie den Regelvorgang. Lampe an bedeutet Stromfluss, also „heizen“, Lampe aus bedeutet „nicht heizen“. Bei Erreichen der Solltemperatur werden Sie ein Blinken der Lampe beobachten. Der Regelvorgang geschieht also durch Unterbrechen des Stromflusses mit schneller Taktrate. Beim Erreichen des Sollwertes werden die „Aus“-Zeiten länger. Das Gerät schleicht sich so an den Sollwert heran und vermeidet dadurch ein Überschwingen der Temperatur.

### **Schmelzverhalten**

Reine Substanzen schmelzen „scharf“, d.h. innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls, verunreinigte Substanzen schmelzen in einem breiten Intervall und niedriger. Ein Schmelzbereich von 1 bis 2 Grad ist für eine organische Substanz nichts ungewöhnliches.

### **Mischschmelzpunkt**

Durch die moderne Analytikmaschinerie etwas in Vergessenheit geraten ist der Mischschmelzpunkt zur Identitätsbestimmung: Wenn Sie bei einer unbekanntem Substanz vermuten, dass es sich um einen bestimmten Stoff handelt, so vermischen Sie eine Probe beider Stoffe und bestimmen von dem Gemisch den Schmelzpunkt. Verändert er sich nicht, sind Probe und Vergleichssubstanz identisch. Erniedrigt er sich, sind sie verschieden.

### **Hochschmelzende Verbindungen**

Wenn die Substanz nicht schmilzt auch wenn Sie bis zum Anschlag hochgeheizt haben, können Sie den Schmelzpunkt mit diesem Gerät nicht ermitteln. Sie können aber immerhin sagen, dass der Schmelzpunkt  $> XXX\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist, was Sie dann auch in Laborjournal und später im Protokoll notieren sollten.

### **Sublimierende Verbindungen**

Wenn Ihre Substanz bei der Schmelzpunktsbestimmung irgendwie immer weniger wird und sich stattdessen am oberen Ende der Kapillare Ablagerungen zeigen oder wenn sie von vornherein wissen, dass Ihre Substanz sublimiert, müssen Sie das Schmelzpunktsröhrchen nach dem Einbringen der Substanz zuschmelzen. Nehmen sie die Sparflamme eines Bunsenbrenners und ziehen Sie **ganz oben und in der Flamme** aus! Der sich jetzt beim Aufheizen ergebende Innendruck verhindert das Sublimieren.

### **Zersetzungerscheinungen**

Nicht alle Substanzen lassen sich unzersetzt bis zum Schmelzpunkt aufheizen, sondern zersetzen sich vorher. Anzeichen für eine Zersetzung sind:

- Die Probe verändert die Farbe (meist braun)
- Die Probe schrumpft
- Die Probe gast aus. (Oft werden dabei noch vorhandene Partikel in der Kapillare nach oben gedrückt.)

Zersetzungspunkte sind nicht scharf und nicht genau reproduzierbar. Sie dürfen hier also größere Abweichungen von vorhandenen Literaturwerten für tolerabel halten. Zersetzungspunkte werden mit einem nachgestellten „Z“ angegeben. (Beispiel: „ $278\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Z)“)

### **Nach dem Messen**

- Entfernen Sie die Kapillare! In der Regel steht neben dem Gerät ein Entsorgungsgefäß bereit. Geben sie die Kapillare dort „siliconfeucht“ hinein.
- Es ist vor allem nach dem Messen hoher Schmelzpunkte eine gute Idee, das Gerät mit auf „0“ zurückgedrehtem Regler g) noch etwas weiter laufen zu lassen, weil es dann schneller

wieder abkühlt. Es gibt Geräte bei denen der Schalter f) ein Wechselschalter ist, der entweder die Beleuchtung oder ein unter der Messzelle befindliches Gebläse einschaltet. Brummt es vernehmlich, wenn die Lampen ausgeschaltet sind, ist das ein gutes Zeichen dafür, dass das Gerät jetzt ganz besonders schnell wieder abkühlt.

- Siliconölpfützchen verdunsten nicht von selbst, sondern warten darauf, mit einem Stückchen Zellstoff weggeputzt zu werden. Werden sie nicht gleich weggeputzt, zerfließen die Pfützchen zu einem das ganze Gerät bzw. die Arbeitsfläche bedeckendem klebrigen Film, der durch Adsorption von Luftstaub immer grauer und schließlich ziemlich hässlich wird.
- Vergessen Sie Ihr Thermometer nicht! Wenn Sie es vergessen haben, ist es nach spätestens 10 Minuten „weg“!

### ***Was Sie selbst reparieren können***

Wenn die Beleuchtung flackert und blinzelt, haben die Birnchen keinen richtigen Kontakt. Die beiden Beleuchtungskörper haben Lampenschirme, die Sie wie Hütchen nach oben abziehen können. Darunter kommen die Lämpchen zum Vorschein, die nach etwas hin- und herbewegen und schließlichem Festdrehen meist wieder einwandfrei funktionieren.

### ***Was Sie beim Präparieren der Kapillare falsch machen können***

Verwenden Sie wirklich Schmelzpunktkapillaren! Es gibt diese Kapillaren auch beidseitig offen. Das sind dann keine Mikroreagenzgläser mehr sondern kleine Glasröhrchen. Es ist verständlicherweise völlig idiotisch, die Substanz nach dem Einstechen in die Probe in solchen Röhrchen von einem offenen Ende ans andere zu schieben, dann in das Schmelzpunktsgerät zu tunken und sich anzugucken wie eine Brühe aus eingedrungenem Siliconöl und Festsubstanz langsam weich wird und sich in den Siliconömlauf verabschiedet, wovon das Öl leider trübe wird oder sich zumindest verfärbt.

### ***Was Sie bei der Bedienung am Gerät falsch machen können***

- Wenn Sie die Kapillare nicht richtig auf das Blech c) abgestellt haben, verschwindet die Kapillare im Gerät. Das ist zunächst nicht weiter tragisch, sofern die Kapillare bei den weiteren Messungen nicht stört. Lassen Sie die Kapillare also einfach, wo sie ist und präparieren Sie eine neue.
- **Versuchen Sie nicht, den Deckel a) abzunehmen, um Kapillaren herauszuholen oder um Siliconöl nachzufüllen. Das Innenleben ist extrem bruchempfindlich! Wenn Sie nicht genau unterwiesen sind, wie man die Kammer zerlegt, werden Sie sie kaputt machen! Verlassen Sie sich darauf!**
- Wenn das Gerät beim Umwälzen des Silicon Luftblasen mit untermischt, ist entweder der Rührmotor falsch positioniert oder der Flüssigkeitsstand zu niedrig. Ergänzen Sie die Flüssigkeit aus dem Ausgleichsgefäß d).
- **Füllen Sie nicht eigenmächtig Flüssigkeit nach! Die Messzelle enthält ein spezielles temperaturbeständiges Siliconöl. Verwenden Sie keine andere Flüssigkeit! Keine bedeutet: „gar keine“!** Wenn Sie „irgendetwas“ anderes nehmen wird es sich mit dem Siliconöl nicht mischen und Sie werden eine milchige Brühe produzieren, in der Sie Ihr Schmelzpunktsröhrchen nicht mehr erkennen können. Wenn Sie ein falsches Siliconöl nehmen, wird dieses bei hohen Temperaturen gelieren. Sie haben dann einen schönen Pudding in der Messzelle, aber leider auch eine durchgebrannte Heizwendel, weil deren Wärme nicht mehr abtransportiert werden konnte. Also unterlassen Sie jedes Nachfüllen. Bitte!
- Wenn Sie nett zu Ihren KollegInnen sein wollen, stimmen Sie sich mit Ihnen ab. Es geht insgesamt schneller, wenn zuerst z.B. ein Schmelzpunkt von 65 °C gemessen wird und dann einer von 278 °C als umgekehrt, weil es ziemlich lange dauert, bis das Gerät wieder abgekühlt ist.

### ***Wie man unseriös Schmelzpunkte abliest***

Ihre Substanz ist, na ja sagen wir mal: Nicht so ganz richtig sauber und hat einen etwas größeren Schmelzbereich. Sie kennen schon den Literaturschmelzpunkt und lesen zur Maximierung der Übereinstimmung dann entweder schon ab, wenn die ersten Kristallkanten sich runden oder erst dann, wenn auch der allerletzte Krümel verschwunden ist. Seriös wäre es, wenn man den Bereich vom ersten Schmelzvorgang bis zum völligen Aufschmelzen angibt.

### ***Wie man unseriös mit Literaturdaten vergleicht***

Es gilt heutzutage als schick, auch Praktikanten schon auf moderne Literaturrecherchezeuge loszulassen. Es ist so nicht schwer, z.B. mit Beilstein Crossfire für eine gegebene Substanz mit ein paar Mausklicks Literaturschmelzpunkte gleich im Dutzend hervorzuzaubern. Es kommt aber vor, dass diese sich voneinander beträchtlich unterscheiden. Das ist natürlich prima, weil man sich dann einfach den aussuchen kann, der dem Schmelzverhalten der eigenen Substanz am nächsten kommt. Und weil die Literaturquelle ja schon dasteht, braucht man nicht mal in die Bibliothek zu laufen. Um gewissenhaft und belesen zu wirken, reicht es, das Literaturzitat vom Bildschirm abzuschreiben.

Seriös wäre es, den Ursachen für die Schmelzpunktabweichungen auf den Grund zu gehen. Oft signalisiert schon die Häufung der Werte um einen engeren Bereich, dass den Autoren der abweichenden Werte offenbar Fehler unterlaufen sind. Ist das nicht eindeutig, muss man eben auch angeben, dass die Literaturdaten streuen. Seriös ist ferner, wenn man eine zitierte Literaturstelle auch wirklich selbst nachgeschlagen hat.