

REINHEITSANALYSE MITTELS DYNAMISCHER DIFFERENZ-KALORIMETRIE (DDK)

1. LERNZIEL

- a) Kennen lernen der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DDK)
- b) Verstehen der theoretischen Grundlagen der Reinheitsanalyse mittels DDK (Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Verunreinigungsgrad, Umgang mit einfachen Phasendiagrammen)

2. AUFGABENSTELLUNG

- a) Reinheitsanalyse verschiedener Acetylsalicylsäure-Proben
- b) Bestimmung des Acetylsalicylsäure-Gehalts in Bayer® Aspirin

3. THEORIE

Die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) misst den Unterschied der Wärmeströme zwischen einem Proben- und einem Referenztiegel, welche gleichzeitig demselben Temperaturprogramm unterworfen sind. Üblicherweise wird der gemessene Wärmestrom gegen die Temperatur aufgetragen. Es ist zu beachten, dass es sich bei dieser Temperatur nicht um die Probentemperatur handelt, da diese ja z.B. beim Schmelzen einer Reinsubstanz konstant bleibt. Vielmehr handelt es sich dabei um die Programmtemperatur (errechnet aus Starttemperatur und Heizrate) oder die Temperatur der inerten Referenzprobe. Wird der Wärmestrom zur Probe über die Zeit integriert, so ergibt sich die entsprechende Enthalpieänderung.

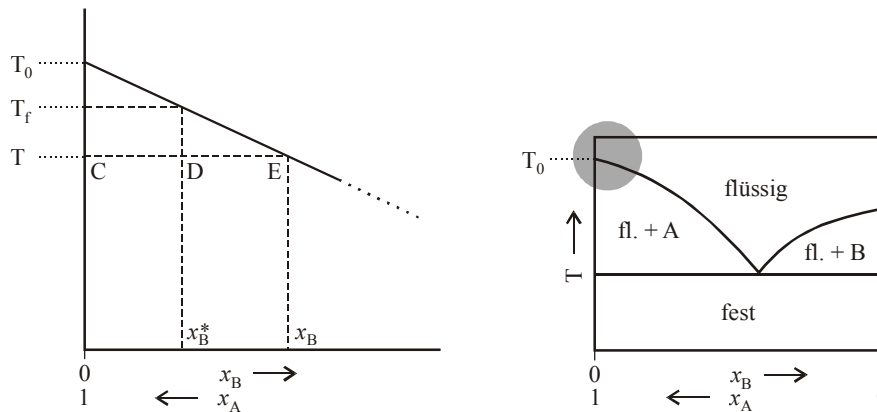
Ereignisse wie etwa das für die Reinheitsanalyse essentielle Schmelzen der Probe sind in der DDK-Kurve als Peaks zu erkennen. Verunreinigungen führen in der Regel zu einer Verbreiterung und einer Verschiebung des Schmelzpeaks. Dies deshalb, weil eine Verunreinigung *B* in einer reinen Substanz *A* zu einer Erniedrigung des Gefrierpunktes führt:

$$x_B = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1)$$

x_B ist der Molenbruch der Verunreinigung. ΔH_m und T_0 bezeichnen die Schmelzenthalpie bzw. den Gefrierpunkt der reinen Substanz *A*. R ist die Gaskonstante. Für kleine Verunreinigungen ($x_B < 0.05$) können wir annehmen, dass der Gefrierpunkt der verunreinigten Substanz nur leicht von T_0 abweicht, also $T \approx T_0$. Gleichung (1) lässt sich dann wie folgt schreiben:

$$x_B = \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{T_0 - T}{(T_0)^2} = \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{\Delta T}{(T_0)^2} \quad (2)$$

Die obigen Gleichungen gelten für eutektische Verunreinigungen. Die geschmolzenen Substanzen *A* und *B* sind also vollständig und in beliebigen Verhältnissen mischbar, die entsprechenden Feststoffe hingegen nicht. Die untenstehende Figur zeigt ein typisches Phasendiagramm für ein solches System.



Phasendiagramm eines idealen binären Systems (rechts).
Der grau gekennzeichnete Ausschnitt ist links vergrößert dargestellt.

Nehmen wir an, unsere verunreinigte Probe habe einen Gefrierpunkt T_f (T_f wird auch als *Klarschmelzpunkt* bezeichnet). Beim Erwärmen der Probe schmilzt die gesamte Verunreinigung bei der eutektischen Temperatur. Oberhalb dieser Temperatur besteht die feste Phase nur noch aus reiner Substanz *A*. Im Verlauf der weiteren Temperaturerhöhung von der eutektischen Temperatur zum Klarschmelzpunkt sinkt der Molenbruch der Verunreinigung in der flüssigen Phase x_B stetig, da in diesem Intervall reine Substanz in die eutektische Lösung einschmilzt. Beim Erreichen des Klarschmelzpunktes entspricht x_B schliesslich dem Wert der ursprünglichen Probe (x_B^*). Für x_B^* gilt analog Gleichung (1):

$$x_B^* = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3)$$

Der Anteil der geschmolzenen Probe ist:

$$F = n_{\text{flüssig}} / (n_{\text{flüssig}} + n_{\text{fest}}) \quad (4)$$

$n_{\text{flüssig}}$ und n_{fest} lassen sich durch das Hebelgesetz aus dem Phasendiagramm ableiten (siehe Figur):

$$n_{\text{flüssig}} \cdot DE = n_{\text{fest}} \cdot CD \quad (5)$$

Unter Verwendung der obigen Gleichungen erhalten wir dann für die geschmolzene Fraktion:

$$F = CD / (CD + DE) = x_B^* / x_B = \frac{T_0 - T_f}{T_0 - T} = \frac{R(T_0)^2}{\Delta H_m(T_0 - T)} \cdot x_B^* \quad (6)$$

Auflösen nach T ergibt die folgende wichtige Gleichung:

$$T = T_0 - \frac{1}{F} \cdot \frac{R(T_0)^2}{\Delta H_m} \cdot x_B^* \quad (7)$$

Wird T in Funktion von $1/F$ aufgetragen, sollte eine Gerade resultieren aus deren Steigung x_B^* berechnet werden kann. F wird dabei aus der Fläche unter dem Schmelzpeak bei gegebener Temperatur T abgeleitet. Es gilt:

$$F_n = \frac{A_n + \varepsilon}{A_{\text{tot}} + \varepsilon} \quad (8)$$

A_n ist eine Teilfläche bei gegebener Temperatur, A_{tot} ist die Gesamtfläche unter dem Schmelzpeak (entspricht ΔH_m). Die Linearität des $1/F$ -Plots ist erfahrungsgemäss nicht sehr gut, was sich dadurch begründen lässt, dass das Schmelzen bereits bei der eutektischen Temperatur beginnt. Die Erfassung dieser frühen Schmelzprozesse ist aufwendig, da sie sich oft über einen weiten Temperaturbereich erstrecken. In der Praxis wird die Fläche unter dem Schmelzpeak deshalb mit einem Korrekturfaktor ε versehen und die Linearität des $1/F$ -Plots so verbessert. Da es sich bei der Wärmestrom-DDK um eine quantitative Analyseverfahren handelt, kann ΔH_m bei bekanntem Probengewicht aus der Fläche unter dem Schmelzpeak berechnet werden.

4. APPARATUR

Dynamisches Differenz-Kalorimeter DSC822 von Mettler Toledo

5. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Grundsätzlich gilt: **Ofendeckel und Tiegel niemals mit der Hand berühren. Immer eine Pinzette benutzen!**

Zunächst werden 2 bis 5 mg der zu untersuchenden Probe in einen Aluminiumtiegel (40 μl Standard) eingewogen (Probengewicht notieren!). Der Tiegel wird hermetisch verschlossen und *vorsichtig* mit einer Pinzette auf der linken Tiegelposition des DSC-Sensors platziert. Als Referenz (rechte Position) dient ein leerer Tiegel. Der Ofendeckel wird mit der Pinzette wieder eingesetzt und die Messung kann beginnen.

Bei der Reinheitsanalyse mittels DDK wird üblicherweise eine niedrige Heizrate verwendet (z.B. 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Im Falle von Acetylsalicylsäure erfolgt während dem Schmelzen jedoch die Abspaltung von Essigsäure. Dieser Zersetzungsprozess wird durch eine hohe Heizrate (z.B. 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) unterdrückt, da die Probe so nur kurz hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Um eine vorzeitige Zersetzung zu vermeiden, muss beim Wechseln der Probe des weiteren darauf geachtet werden, dass die aktuelle Ofentemperatur nicht über der Starttemperatur liegt. Empfohlener Messbereich: 100 – 150 $^{\circ}\text{C}$.

6. AUSWERTUNG

Die Berechnung des linearisierten $1/F$ -Plots aus der gemessenen DDK-Kurve und die Bestimmung der Reinheit erfolgt im Auswerteprogramm *STAR^e*.

7. AUFGABEN

- a) Strukturformel von Acetylsalicylsäure?
- b) Herleitung von Gleichung (1)?
- c) Versuche die Herleitung von Gleichung (7) Schritt für Schritt nachzuvollziehen.
- d) Beweise das für Gleichung (5) verwendete Hebelgesetz.
- e) Was versteht man unter der eutektischen Temperatur?
- f) Weshalb sollte die DDK-Reinheitsanalyse noch durch andere Methoden (z.B. HPLC) ergänzt werden?
- g) Weshalb werden in der DDK-Reinheitsanalyse üblicherweise niedrige Heizraten verwendet?
- h) Diskutiere die Veränderung der DDK-Kurven mit zunehmender Konzentration an Verunreinigungen.

8. LITERATUR

- a) P. W. Atkins, *Physical Chemistry*; Kapitel über *Kolligative Eigenschaften* und *Flüssig/Fest-Phasendiagramme*.
- b) G. Widmann, R. Riesen, *Thermoanalyse*, 3. Auflage (1990), Hüthig Buch Verlag Heidelberg (bei der Assistentin).

9. CHEMIKALIEN

- 3 Acetylsalicylsäure-Proben verschiedener Reinheit
- Bayer[®] Aspirin

10. INVENTAR

Acetylsalicylsäure-Proben A, B und C

1 Tablette Bayer[®] Aspirin

40 µl Aluminiumtiegel (Standard)

Tiegelpresse

Werkzeug zur Handhabung der Tiegel

Dynamisches Differenz-Kalorimeter DSC822 (Mettler Toledo)

Steuer-PC für DSC822