

OZNACZANIE TEMPERATURY TOPNIENIA

Wprowadzenie Temperatura topnienia jest to temperatura w której substancja przechodzi ze stanu stałego do ciekłego.

Termodynamicznie jest to temperatura, w której następuje ustalenie równowagi między stanem stałym i ciekłym substancji.

Większość związków organicznych topi się w zakresie temperatur 50-300°C.

Czyste związki organiczne charakteryzują się ostrą temperaturą topnienia, to znaczy że różnica pomiędzy temperaturą, w której zaczyna się kurczenie kryształów, a temperaturą, w której próbka przechodzi całkowicie w stan ciekły na ogół nie przekracza 0.5°C.

l.p.	nazwa związku	<i>t</i> . [°C]
1	Benzofenon	48
2	Bifenyl	70
3	octan 2-naftyłu	71
4	<i>o</i> -nitroanilina	71
5	<i>m</i> -dinitrobenzen	90
6	<i>p</i> -aminobenzoesan etylu	92
7	kwac <i>m</i> -toluiloWy	112
8	Acetanilid	114
9	<i>m</i> -nitroanilina	114
10	<i>p</i> -nitrofenol	114
11	kwac benzoesowy	122
12	2-naftol	123
13	kwac cynamonowy	133
14	Mocznik	133
15	Benzoina	137
16	kwac <i>m</i> -nitrobenzoesowy	141
17	<i>p</i> -nitroanilina	147
18	kwac salicyłowy	159
19	<i>p</i> -hydroksyacetanilid	160
20	kwac <i>p</i> -aminobenzoesowy	186
21	Benzoglicyna	187

Tabela T-1_1. Temperatury topnienia niektórych związków organicznych.

Dwie próbki tego samego związku powinny mieć taką samą temperaturę topnienia, jednak jeśli dwie nieznanne próbki mają taką samą temperaturę topnienia, to niekoniecznie zawierają ten sam związek.

Na przykład mocznik i kwac cynamonowy topią się w temperaturze 133°C, kwac maleinowy i kwac o-metoksybenzoesowy w 100°C, a kwac *p*-cyjanobenzoesowy i dinitronaftalen w temperaturze 214°C.

Substancja zawierająca niewielką ilość zanieczyszczeń topi się na ogół w szerszym zakresie temperatur, przy czym początek przemiany następuje poniżej temperatury topnienia czystej substancji. Ta ostatnia prawidłowość obserwowana jest również w przypadku mieszanin związków. Temperatura

topnienia mieszaniny związków może być niższa nawet o kilkadziesiąt °C w porównaniu do czystych substancji ale najczęściej jest to ok. 20°C. Wyraźne obniżenie temperatury topnienia mieszaniny związków ma niebagatelne znaczenie przy identyfikacji nieznanymi próbek. Jeśli dwie próbki mają identyczną temperaturę topnienia a ich zmieszanie nie powoduje jej obniżenia to niewątpliwie zawierają tę samą substancję chemiczną.

Temperatura topnienia jest cennym parametrem nie tylko do identyfikacji związków organicznych, ale także do określenia ich czystości.

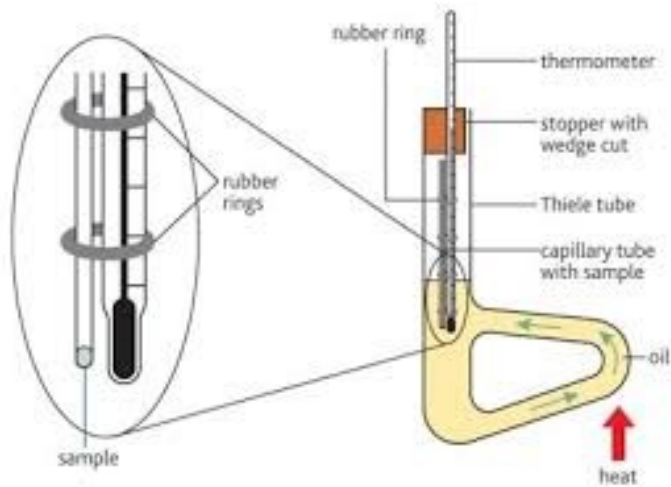
Substancja do oznaczania temperatury topnienia musi być sucha i drobno sproszkowana. Uzyskuje się to przez utarcie jej w małym moździerzu (najlepiej agatowym) lub bagietką na szkiełku zegarkowym. Tak przygotowaną substancję wprowadza się do kapilary zatopionej z jednego końca w ten sposób, że jej otwartym końcem nabiera się niewielką ilość sproszkowanej substancji, a następnie po odwróceniu kapilary, postukuje się nią o twarde podłoże, tak aby ubić substancję na jej dnie. Dobrym sposobem ubicia substancji w kapilarce jest kilkakrotne wrzucenie jej do ustawionej pionowo i opartej na twardym podłożu szklanej rurki. Wysokość słupa substancji w kapilarze powinna wynosić ok. 2-4 milimetrów. Tak przygotowaną kapilarę umieszcza się w aparacie. Do pomiaru temperatury topnienia używa się różnego typu aparatów, gdzie termometr i kapilarę umieszcza się w otworach metalowego bloczka ogrzewanego elektrycznie. Pomiar prowadzi się, obserwując zmiany temperatury (wskazywane przez termometr lub wyświetlane na ekranie) a przez wizjer wyposażony w soczewkę topnienie badanej substancji. Wyższej klasy aparaty pozwalają z reguły programować temperaturę i szybkość ogrzewania co bardzo ułatwia przeprowadzenie pomiaru.

Można też oznaczyć temperaturę topnienia pojedynczych kryształów pod specjalnym mikroskopem wyposażonym w ogrzewany stolik i układ optyczny pozwalający obserwować jednocześnie termometr i badaną substancję.

Dokładność pomiaru temperatury topnienia zależy w dużym stopniu od szybkości ogrzewania kapilary (lub pojedynczych kryształów), dlatego pierwszy pomiar przeprowadza się zazwyczaj szybko dla uzyskania przybliżonego wyniku, a w kolejnym oznaczeniu, w pobliżu temperatury topnienia, ogrzewanie prowadzi się, tak aby temperatura przyrastała nie szybciej niż 2-3°C na minutę. Niektóre związki organiczne topią się z rozkładem, co można poznać po wydzielaniu się bąbelczek gazów w kapilarze i rozszerzeniu zakresu temperatury topnienia.

Dla niewielkich ilości cieczy jej temperaturę wrzenia można oznaczyć następująco: W aparacie Thielego wypełnionym olejem silikonowym umieszcza się termometr z przymocowaną małą probówką, której dno znajduje się na poziomie zbiornika rtęci termometru. Do probówki wlewa się około 0,5 cm³ badanej cieczy i zanurza w niej, otwartym końcem, zatopioną z jednej strony kapilarę.

Zestaw ogrzewa się powoli małym, nie świecącym (ale bez stożka) płomieniem palnika, poruszając nim tak aby płomień przesuwiał się po powierzchni szkła bocznej rurki aparatu Thiego, aby nie dopuścić do miejscowego przegrzania.



Aparat Thiego lub Probówka Thiego, przyrząd Thiego (ang. Thiele tube) nazwany od nazwiska niemieckiego chemika Johannes'a Thiele jest szklanym naczyniem laboratoryjnym służącym do oznaczania temperatury topnienia związków organicznych. Sam aparat przypomina tradycyjną probówkę z boczną szklaną rurką tworzącą kształt trójkąta. Aparat ten jest coraz rzadziej stosowany ze względu na dostępność specjalistycznych aparatów do pomiaru temperatury topnienia wyposażonych w szkło powiększające ułatwiające obserwację próbki, elektrycznie regulowaną zmianę temperatury oraz osłonki zabezpieczające przed oparzeniem. Możliwe jest również wykonanie pomiaru w podobny sposób w kolbie Kiejdahla.

Działanie

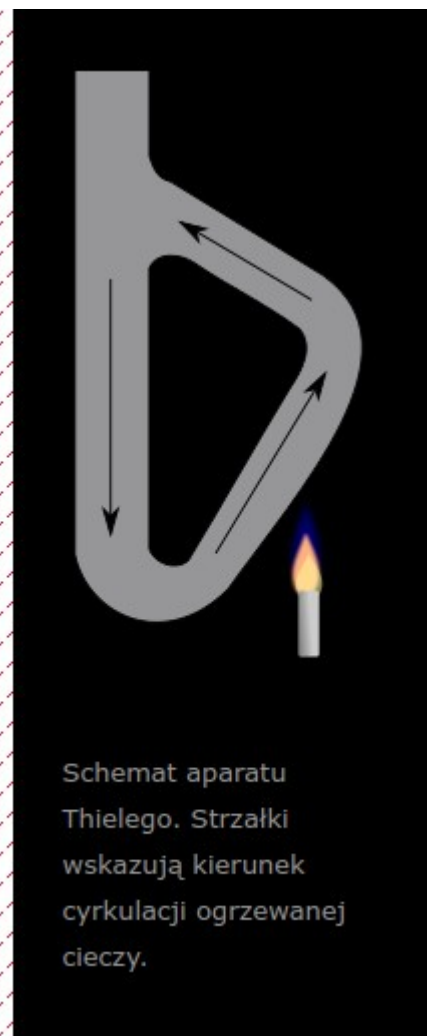
Aparat napełnia się olejem lub stężonym kwasem siarkowym. Boczne, szklane ramie aparatu ogrzewa się przy pomocy palnika lub innego elementu grzewczego. Rozgrzana ciecz obniża swoją gęstość wędrując ku górze, tym samym chłodniejsza ciecz przemieszcza się w dół. W ten prosty sposób zapewniona jest stała i równomierna cyrkulacja ogrzewającej cieczy.

Pomiar temperatury topnienia

Badaną substancję, której temperatura topnienia ma zostać oznaczona wprowadza się do szklanej kapilarki o średnicy około 1 mm zatopionej na jednym końcu. Kapilarę przymocowuje się termometru, tak aby badana substancja znajdowała się na wysokości zbiorniczka termometru. Termometr zanurza się wraz z kapilarą w cieczy wypełniającej aparat Thielego. Tak przygotowany zestaw zamocowany na statywie ogrzewa się. Gdy badana substancja zacznie się topić odczytuje się wartość temperatury na termometrze.

Aby pomiar temperatury aby mógł zostać uznany za wiarygodny powinien być wykonany kilkakrotnie. Pomiar temperatury topnienia powinno się również skorygować zgodnie z dostępnymi wzorcami. Podaje się wówczas pomiar jako skorygowany (ang. *corrected melting point*) lub nieskorygowany (ang. *uncorrected melting point*).

Porównując oznaczoną temperaturę topnienia związku organicznego (np. otrzymanego preparatywnie) z temperaturą topnienia podaną w literaturze (praca oryginalna, kalendarz chemiczny, przepis preparatywny), można ocenić czystość i tożsamość produktu. Należy jednak pamiętać, że wiele różnych związków organicznych posiada zbliżone lub wręcz identyczne temperatury topnienia, tak więc sama wartość temperatury topnienia nie może być dowodem tożsamości substancji.



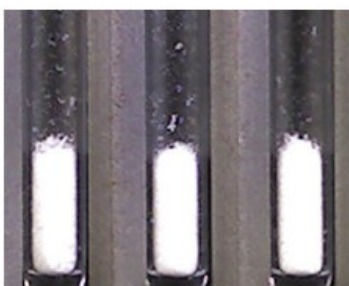
Aparaty kapilarne do pomiaru temperatury topnienia.

Aparaty do pomiaru temperatury topnienia oferowane przez Labo Plus, opierają zasadę pomiaru na stopieniu sproszkowanej substancji badanej w kapilarze szklanej w ściśle kontrolowanych warunkach termicznych.

Proste aparaty umożliwiają jedynie obserwację materiału w kapilarze i wybór temperatury, którą uznajemy za punkt zmiany przejścia fazowego. Nowoczesne automatyczne aparaty z mikroprocesorową kontrolą punktu topnienia wyręczają operatora, który jedynie musi zaprogramować urządzenie tak, aby pomiar był optymalny ze względu na charakter badanej substancji.



Aparat M-565 do automatycznego oznaczania temperatury wrzenia i topnienia zaprojektowany jest do przeprowadzania prawdziwej i profesjonalnej kontroli jakości. Posiada kolorowy wyświetlacz do obserwacji przejścia fazowego, wyposażony jest w kamerę oraz odtwarzacz, które pozwalają na ponowne przeglądanie procesu określania temperatury wrzenia i topnienia.



Nagrywanie wideo

Nagranie wideo z procesu topnienia lub wrzenia umożliwia jego pełny zapis oraz swobodną obserwację przemiany fazowej na kolorowym wyświetlaczu w 6-krotnym powiększeniu.



Film wideo

Film wideo z każdego procesu oznaczania pozwala jeszcze raz spojrzeć na wyniki po zakończeniu pomiaru. Zmienna prędkość, od jednego obrazu w zwolnionym tempie szybkiego przewijania, pozwala na analizę całego procesu w efektywny sposób.



Oznaczanie próbek

Trzy różne próbki mogą być oznaczane równoległe. Użytkownik może obserwować próbki na wyświetlaczu przez szkło powiększające (2.5x) dla dokładnego oznaczenia. Podczas obserwacji naciskając przycisk zapisuje wartości oznaczające początek oraz ukończenie procesu topnienia.