

## Versuch G8: Schmelzdiagramm

### 1. Problemstellung:

Das Schmelzdiagramm einer binären Mischung aus Naphthol-1 und Naphthol-2 soll aufgenommen werden. Dazu wird die Schmelztemperatur des binären Gemisches in Abhängigkeit vom Molenbruch einer Komponente (hier Naphthol-1) gemessen.

### 2. Theorie zum Versuch:

Der Molenbruch von Naphthol-1 berechnet sich aus den eingewogenen Massen von Naphthol-1 und Naphthol-2 und den jeweiligen molaren Massen dieser Stoffe nach folgender Gleichung:

$$x_{\text{Naphthol-1}} = \frac{n_{\text{Naphthol-1}}}{n_{\text{Naphthol-2}} + n_{\text{Naphthol-1}}} = \frac{\frac{m_{\text{Naphthol-1}}}{M_{\text{Naphthol-1}}}}{\frac{m_{\text{Naphthol-2}}}{M_{\text{Naphthol-2}}} + \frac{m_{\text{Naphthol-1}}}{M_{\text{Naphthol-1}}}}$$

$$= \frac{m_{\text{Naphthol-1}} \cdot M_{\text{Naphthol-2}}}{m_{\text{Naphthol-2}} \cdot M_{\text{Naphthol-1}} + m_{\text{Naphthol-1}} \cdot M_{\text{Naphthol-2}}}$$

mit:  $x_{\text{Naphthol-1}}$  = Molenbruch von Naphthol-1  
 $M$  = molare Masse / (mg/mol)  
 $m$  = eingewogene Masse / mg  
 $n$  = Stoffmenge / mol

Die Schmelzpunktbestimmung dient nicht nur der Identifizierung von Substanzen, sondern auch der Kontrolle ihrer Reinheit. Die Reinheitskontrolle beruht darauf, dass Verunreinigungen – egal welcher Art – den Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt herabsetzen.

Die Abweichung vom Schmelzpunkt der reinen Substanz nimmt mit dem Anteil an Verunreinigungen (hier also Naphthol-2) zu. Außerdem ist der Schmelzpunkt von Gemischen im Gegensatz zu reinen Stoffen nur in Ausnahmefällen scharf, in der Regel beobachtet man ein Schmelzintervall.

In einem sogenannten Schmelzdiagramm werden die gemessenen Schmelztemperaturen gegen die entsprechenden Molenbrüche der jeweiligen Substanzgemische aufgetragen.

Geht man von den beiden reinen Komponenten aus, so ergeben steigende Beimengen der anderen Komponente eine abfallende Kurve der Schmelzpunkte. Der Punkt, in dem sich die beiden Kurven schneiden, heißt eutektischer Punkt, die entsprechende Zusammensetzung eutektisches Gemisch (Eutektikum (griech.): gut schmelzend, leicht bearbeitbar).

Aus dem Schmelzdiagramm lassen sich Rückschlüsse auf das Kristallgefüge des Zweistoffgemisches ziehen.

Beim Abkühlen einer Schmelze kristallisieren die beiden Komponenten nicht gleichmäßig in der Zusammensetzung aus, die der prozentualen Zusammensetzung der Mischung entspricht.

In der Regel beginnt zunächst eine der beiden Komponenten in reiner Form auszukristallisieren, wodurch sich die andere Komponente in der verbleibenden Restschmelze anreichert. Deren Schmelzpunkt sinkt dadurch. Indem immer mehr der ersten Komponente auskristallisiert, reichert sich die Restschmelze immer weiter mit der zweiten Komponente in Richtung auf die eutektische Zusammensetzung an, bis diese schließlich erreicht wird. Von da an kristallisieren beide Komponenten miteinander als Gemenge aus.

### 3. Auswertung:

Die molaren Massen der Komponenten sind:

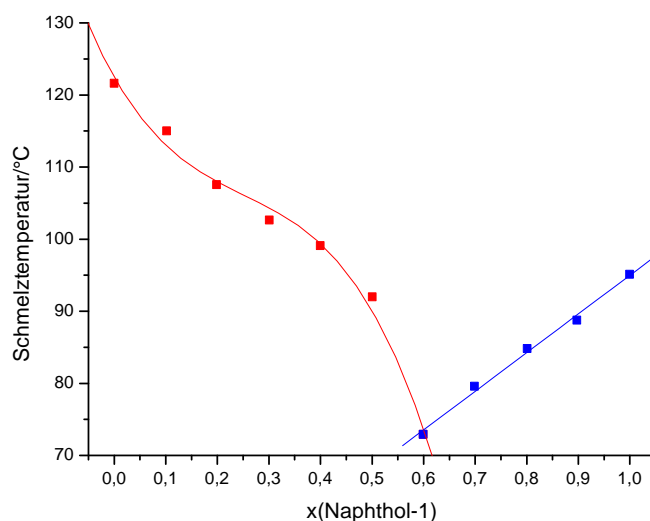
$$M_{\text{Naphthol-1}} = 144170 \text{ mg/mol}$$

$$M_{\text{Naphthol-2}} = 144170 \text{ mg/mol}$$

Die Schmelzpunkte wurden mit einem speziellen Gerät (Mettler FP62) ermittelt. Die experimentell erhaltenen Werte für die jeweils berechneten Molenbrüche sind als Mittelwerte in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

$m_{\text{Naphthol-1}}/\text{mg}$	$m_{\text{Naphthol-2}}/\text{mg}$	$x_{\text{Naphthol-1}}$	$x_{\text{Naphthol-2}}$	$T_{\text{Schmelz}}/^\circ\text{C}$
0,00	100,00	0,000	1,000	121,60
14,81	130,10	0,102	0,898	115,00
28,70	115,80	0,199	0,801	107,55
43,10	100,10	0,301	0,699	102,65
57,60	86,50	0,400	0,600	99,10
99,93	99,59	0,501	0,499	92,00
86,69	57,94	0,599	0,401	72,90
100,05	43,12	0,699	0,301	79,60
115,56	28,64	0,801	0,199	84,80
129,09	14,76	0,897	0,103	88,75
100,00	0,00	1,000	0,000	95,10

Aus den oben aufgeführten Messwerten lässt sich ein Schmelzdiagramm für die binäre Mischung aus Naphthol-1 und Naphthol-2 erstellen:



Das Gemisch aus Naphthol-1 und Naphthol-2 weist ein Eutetikum bei einem Molenbruch des Naphthol-1 von etwa 0,600 ( $73,59^\circ\text{C}$ ). Hier schmilzt das Gemisch niedriger als der tiefstschmelzende Reinstoff (Schmelzpunkt von Naphthol-1 =  $95,1^\circ\text{C}$ ).

Das oben dargestellte Diagramm lässt sich folgendermaßen erklären:

Ein Gemisch mit  $x(\text{Naphthol-1}) = 0,199$  und  $x(\text{Naphthol-2}) = 0,801$  wird z. B. von  $150\text{ °C}$  – wo alles geschmolzen ist – abgekühlt. Bei etwa  $106\text{ °C}$  ist die Schmelzkurve erreicht. Hier beginnt reines Naphthol-1 auszukristallisieren. In der verbleibenden Schmelze reichert sich dadurch Naphthol-2 an, wodurch der Schmelzpunkt sinkt. Wenn so viel Naphthol-1 auskristallisiert ist, dass die Restschmelze die eutektische Zusammensetzung von etwa  $x(\text{Naphthol-1}) = 0,599$  erreicht hat, kristallisieren beide Komponenten miteinander bei einer Temperatur ca.  $73,58\text{ °C}$  („eutektische Linie“) aus. Das Gemisch hat beim Abkühlen ein Erstarrungs- und beim Erwärmen ein Schmelzintervall.

Als Literaturwert findet man in „Landolt - Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, II. Band / 2. Teil, 6. Auflage (1961)“ für den eutektischen Punkt einer Mischung aus Naphthol-1 und Naphthol-2 die Werte:

$$x(\text{Naphthol-1}) = 0,63 \quad \text{und} \quad T = 73\text{ °C}$$

Die Literaturwerte besagen, dass das von uns ermittelte Minimum nicht exakt den eutektischen Punkt beschreibt. Um diesen Punkt exakt zu ermitteln, hätten wir im Bereich unseres Minimums mehr Schmelzpunkte bestimmen müssen. Denn wie an Hand der Literatur zu erkennen ist, wechselt das Vorzeichen der Steigung zwischen unserem siebten und achten Messwert.

#### **4. Fehlerbetrachtung:**

Die bei diesem Versuch auftretenden Fehler sind im folgenden zusammengefasst:

- Die Mischungen waren eventuell nicht genügend verrieben, daher war die Mischung auch nicht einheitlich im Schmelzröhrchen verteilt, d. h. der errechnete Molenbruch stimmt nicht mit dem tatsächlichen Molenbruch in der Kapillare überein.
- abweichende Füllhöhe der Schmelzröhrchen
- Anzeigefehler des Messgerätes (keine exakte Erfassung des Schmelzpunktes)
- Ausgangssubstanz verunreinigt
- keine genaue Ermittlung des Eutektikums; im Bereich des Minimums müssten mehr Werte gemessen werden

Im Allgemeinen lässt sich jedoch sagen, dass die Abweichungen unseres Ergebnisses relativ gering sind.

Die größte Ursache für die Abweichungen vom Literaturwert dürfte aber die Tatsache sein, dass in der Umgebung des Eutektikums zu wenig Werte gemessen wurden. Es ist nämlich zu vermuten, dass unser Minimum nicht dem wirklichen eutektischen Punkt entspricht.