

Über die Abhängigkeit des Zersetzungspunktes von der Erhitzungsgeschwindigkeit

Von

A. Dobrowsky

Aus der Technischen Hochschule in Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 30. April 1956)

Die Zersetzungspunkte der PAS werden bei verschiedener Erhitzungsgeschwindigkeit bestimmt. Es wird eine Vorstellung über den Schmelz- und Zersetzungsvorgang in Kristallen entwickelt. Die daraus abgeleiteten theoretischen Folgerungen stimmen mit den Versuchsergebnissen überein.

Es ist eine alte Erfahrungstatsache, daß der Zersetzungspunkt (Zersp.) in hohem Maße von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängt. Erhitzt man schnell, so findet man höhere Zersp. als bei langsamerem Erwärmen.

Gelegentlich einer Arbeit über Derivate der p-Aminosalicylsäure (PAS) fielen mir die divergierenden Angaben über ihren Zersp. besonders auf. Für die PAS wird angegeben: 152^{o1}, 150 bis 151^{o2}, 149 bis 151^{o3}, 148^{o4}, 143 bis 144^{o5}, 129 bis 132^{o6}.

Der Zersp. der N-n-Butyl-PAS wird mit 134^{o7} und 120 bis 122^{o8} angegeben.

¹ Chem. Zbl. 1952 II, Sachregister 925.

² J. Kondo, K. Nakajima und T. Murakawa, J. Pharmaceut. Soc. Japan 1922, Nr. 483, 2.

³ H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 31, 989, 900 (1948).

⁴ D. R. P. 50835, Frdl. 2, 139. Die im Patent als 2-Amino-4-oxy-benzoesäure beschriebene Substanz ist aber nach Martin, Nature 161, 435 (1948), in Wirklichkeit PAS.

⁵ Chem. Zbl. 1951, Sachregister I u. II, 824.

⁶ Siehe Anm. 1.

⁷ W. Grimme und H. Schmitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 84, 739 (1951).

⁸ P. C. Carvalho-Ferreira, Arquiv. biol. Sao Paulo 34, 134 (1950); Chem. Abstr. 45, 6604f. (1951).

Da der Schmp. oder Zersp. für den Organiker das einfachste Kriterium für die Reinheit einer Substanz darstellt, wurde versucht, die obigen Unstimmigkeiten aufzuklären und zu prüfen, ob sie durch eine verschiedene Erhitzungsgeschwindigkeit erklärt werden können oder auf einen verschiedenen Reinheitsgrad hinweisen.

Um die Zersp. unter reproduzierbaren Versuchsbedingungen zu bestimmen, wurde ein elektrisch beheizter Schmelzpunktsapparat gewählt,

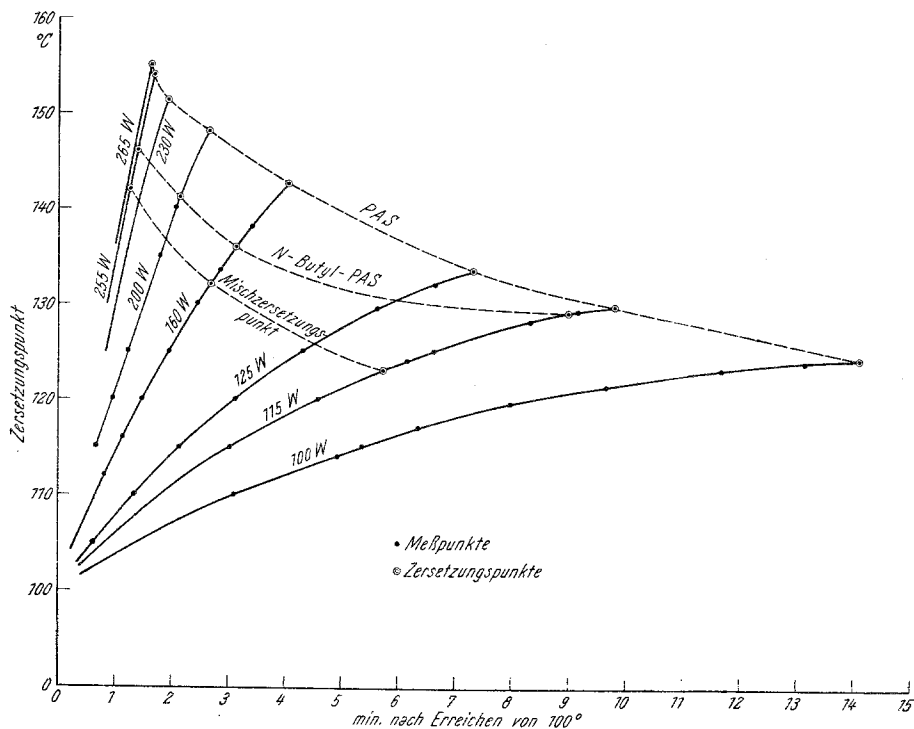


Abb. 1

der im wesentlichen dem von *Kubiczek* und *Schrecker*⁹ beschriebenen entsprach. Bei dieser Anordnung wird das Schmp.-Röhrchen am Thermometer befestigt, das in einem Glasrohr hängt, auf dessen Außenwand ein Widerstandsdraht aufgewickelt ist. Das Schmp.-Röhrchen wird also im Luftbad erhitzt. Das ganze steckt zur Wärmeisolierung in einem zweiten Glasrohr. Der Schmelzpunktsapparat wurde unter Vorschaltung eines Glühlampewiderstandes beheizt. Die Summe der Wattzahlen der parallel vorgeschalteten Glühlampen ist in der Abb. I angeschrieben, die Zeitählung beginnt mit dem Erreichen von 100°.

⁹ *G. Kubiczek* und *A. Schrecker*, Chem. Fabrik **12**, 54 (1939).

Die PAS und alle PAS-Derivate mit freier Carboxylgruppe spalten beim Zersp. Kohlendioxyd ab und gehen in m-Aminophenole über, Ester der PAS schmelzen hingegen ohne Zersetzung.

Zur Reinigung der PAS wird die wäßrige Lösung ihres Natriumsalzes mit konz. HCl versetzt und so das schwerlösliche Hydrochlorid ausgefällt, das man absaugt und mit stark verd. Salzsäure nachwäscht. m-Aminophenolhydrochlorid bleibt in Lösung. Das in Wasser aufgeschwemmte PAS-HCl wird mit Natriumhydrogencarbonat zersetzt und die so erhaltene Lösung des PAS-Na ohne Erwärmen mit Aktivkohle behandelt, filtriert und zur Ausfällung der PAS mit Essigsäure bis pH 3,8 angesäuert. Die so gereinigte PAS wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf einer Glasplatte an der Luft getrocknet.

Die gefundene Abhängigkeit der Zersp. der PAS und der N-n-Butyl-PAS von der Erhitzungsgeschwindigkeit ist, wie die Abb. 1 zeigt, überraschend groß.

Bekanntlich wird der Schmp. einer Substanz durch Zufügen eines anderen Stoffes erniedrigt, es kommt zu einer Schmelzpunktsdepression. In Analogie dazu liegt auch der Zersp. eines Gemisches von PAS und N-n-Butyl-PAS, wie die Abb. 1 zeigt, tiefer als die Zersp. der einzelnen Komponenten. In diesem Sinne kann man von einer Depression der Mischzersetzungsunkte sprechen.

Eine weitere Überraschung bildet der Befund, daß der Schmp. einer ohne Zers. schmelzenden Substanz von der Erhitzungsgeschwindigkeit praktisch unabhängig ist, wie folgende Versuche mit Benzoesäure zeigen:

Vorschaltwiderstand	Erhitzungsgeschwindigkeit vor dem Schmp.		Schmp.
115 Watt	1°/58 Sek.	Benzoessäure als Pulver	123—123,5°
		„ nach dem Erstarren	123,5°
160 „	1°/11 „	Pulver	123—124°
		nach dem Erstarren	122—122,5°
255 „	1°/5 „	Pulver	123—124°
		nach dem Erstarren	124°

Um einen Zersp. zu charakterisieren, muß die Vorgeschichte des Erhitzungsvorganges beschrieben werden, etwa so, daß man die Zeit der Temperatursteigerung über das Intervall der letzten 10 oder 20° angibt oder nach einem Vorschlag *Weygands*¹⁰ das Schmp.-Röhrchen in ein auf eine bestimmte Temperatur aufgeheiztes Bad einträgt und dann zum Beispiel angibt: „Schmp. 148° u. Zers., 5 Sek. nach dem Einbringen“.

Warum ist nun der Zersp. im Gegensatz zum Schmp. so stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig?

¹⁰ C. Weygand, Organische Experimentierkunst, S. 668. Leipzig. 1938.

Zu einer Erklärung verhilft folgende Vorstellung, deren theoretische Folgerungen durch den Versuch bestätigt werden:

Den Schmelzpunkt erklärt man sich in primitiver, aber anschaulicher Weise bekanntlich so, daß mit steigender Temperatur die Schwingungen der die Gitterpunkte des Kristallgitters besetzenden Teilchen so groß werden, daß das Gitter zusammenbricht. Diese überholte *Lindemannsche* Vorstellung genügt uns für das Folgende.

Im Schmp. liegt ein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase vor. Die der Temperatur T entsprechende Energie wird sich nun nicht gleichmäßig auf alle Teilchen des Kristallgitters aufteilen. Nach klassischen Anschauungen wird die Energieverteilung nach dem *Boltzmannschen* e -Satz erfolgen, nach den Anschauungen der Quantentheorie werden die einzelnen, das Kristallgitter aufbauenden Teilchen verschiedene Anzahlen von Quanten aufnehmen. Bei der im makroskopischen Kristallraum gleichen Temperatur T wird es also im Kristall wärmere und kältere Stellen geben, die sich im örtlichen und zeitlichen statistischen Wechsel im ganzen Kristall einstellen werden. Die diesem Vorgang entsprechende Elementarlänge können wir dem Abstand einiger Gitterpunkte, also einigen \AA gleichsetzen, die Elementarzeit der Dauer einiger Gitterschwingungen, also etwa 10^{-11} Sek.

Das Wesentliche unserer Vorstellung ist nun, daß das Schmelzen ein reversibler Vorgang ist, die Zersetzung aber ein irreversibler. Kommt es in einem ohne Zersetzung schmelzenden Kristall infolge einer zu großen Schwingungsamplitude zu einem lokalen Zusammenbruch des Kristallgitters, so kann, wenn die Amplitude wieder auf den durchschnittlichen Wert sinkt, die geschmolzene Stelle wieder verheilen, denn unterhalb des Schmelzpunktes ist die Schmelze der instabile und das Gitter der stabile Zustand. Erst wenn mit steigender Temperatur die mittleren Amplituden das mit dem Bestand des Gitters zu vereinbarende Maß übersteigen, kommt das Gitter zum Zusammensturz und der Kristall schmilzt.

Ganz anders muß sich ein unter Zersetzung schmelzender Kristall verhalten. Hier bildet sich kein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase aus und der Zersetzungsvorgang ist irreversibel, da er mit einer stofflichen Veränderung und Entweichen eines Zerfallsproduktes, wie Wasserdampf, Kohlendioxyd oder Stickstoff oder dergleichen, verbunden ist. Haben die zerstörten Bereiche ein gewisses Ausmaß überschritten, so wird der Zusammenbruch des Kristalls erfolgen, die Bedingung hierfür wird durch ein für jede Substanz charakteristisches Verhältnis der zerstörten Gitterpunkte (n) zu den ursprünglich vorhandenen (N) gegeben sein. Da N immer sehr groß ist, werden die Schwankungen des Wertes $n : N$ sehr klein sein, so daß sich in allen Kristallbereichen fast die gleichen Gitterzerstörungen vorfinden werden, und damit der Kristall als Ganzes

einen scharfen Zersetzungspunkt zeigen wird. Bei der PAS kann man den Zersetzungsvorgang auf die Dauer von etwa 1 Sek. veranschlagen, später schäumt nur mehr die Schmelze.

Erhitzt man einen Kristall langsam, hält man ihn also auf einer Temperatur, bei der sich zerstörte Bereiche bilden können, die wegen Zersetzung nicht verheilen, so muß es, wenn man nur genug lang wartet, zum Zusammenbruch des Kristalls kommen. In diesem Sinne können wir uns die Abhängigkeit des Zersetzungspunktes von der Erhitzungsgeschwindigkeit begrifflich machen.

Wenn es der Energie ε bedarf, einem Teilchen im Kristallgitter eine derartige Schwingungsamplitude zu erteilen, daß es ein benachbartes irreversibel stören kann, so wird die Anzahl der während der Zeit dt gestörten Gitterpunkte

$$dn = (N - n) e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \cdot dt \quad (1)$$

betragen. Damit wird, wenn wir die oberen Grenzen durch einen Stern kenntlich machen:

$$n^* = N \left(1 - e^{-t^* \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}} \right) \quad (2)$$

und

$$\ln \left(\frac{N}{N - n^*} \right) = t^* \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \quad (3)$$

sowie

$$\ln \ln \left(\frac{N}{N - n^*} \right) = -\frac{\varepsilon}{RT} + \ln t^* \quad (4)$$

und endlich

$$\log t^* = \frac{\varepsilon}{2,30 RT} + \log 2,30 + \log \log \left(\frac{N}{N - n^*} \right). \quad (5)$$

Führen wir die Konstanten ein:

$$K_1 = \frac{\varepsilon}{2,30 R} \quad (6)$$

und

$$K_2 = \log 2,30 + \log \log \left(\frac{N}{N - n^*} \right), \quad (7)$$

so erhalten wir schließlich

$$\log t^* = \frac{K_1}{T} + K_2. \quad (8)$$

Wenn wir also im Gegensatz zu der allmählichen Temperatursteigerung im Schmelzpunktsapparat den Versuch so gestalten, daß wir das mit PAS gefüllte Schmp.-Röhrchen in ein auf die konstante Temperatur T vorgewärmtes Heizbad einhängen, so muß, wenn unsere Vorstellung richtig ist, die bis zur Zersetzung erforderliche Zeit t^* von der absoluten Temperatur T des Heizbades nach (8) abhängen. Die Zeit konnte auf etwa ± 1 Sek. bestimmt werden. Die früher beschriebene Unabhängig-

keit des Schmp. der Benzoesäure von der Erhitzungsgeschwindigkeit beweist, daß der Wärmedurchgang durch das Schmp.-Röhrchen praktisch keine Verzögerung verursacht.

Versuch	C°	T°	t^* beob.	t^* ber.
a	119,5	392,7	570 Sek.	570 Sek.
b	129,0	402,2	224 „	218 „
c	135,0	408,2	121 „	121 „
d	138,0	411,2	91 „	91 „
e	143,5	416,7	63 „	55 „
f	148,5	421,7	41 „	35 „

Aus den Versuchen a und c ergibt sich $K_1 = 6960$ und $K_2 = -14,97$. Die mit diesen Zahlen berechneten t^* -Werte zeigen mit den beobachteten eine genügende Übereinstimmung, um Gl. (8) und unsere Annahme zu bestätigen. $\varepsilon = 1510$ cal/Mol und $N/N - n^* \simeq 1$, so daß schon eine sehr geringe Zahl von gestörten Stellen das Gitter zum Einsturz bringt. Dies ist verständlich, weil jede Gasentwicklung zur Sprengung des Kristalls führt und die das Gitter zusammenhaltenden Kräfte bei höherer Temperatur schwinden.

Damit werden wir auch annehmen können, daß sich in einem ohne Zersetzung schmelzenden Kristall schon unterhalb des Schmelzpunktes in kleinen Gitterbereichen instabile Schmelzen bilden werden, die aber sogleich in das stabile Gitter übergehen.