

Kalorimetrische Bestimmung von Kristallisationsenthalpien an supramolekularen Kristalleinschluß-Verbindungen.

O. Sumarna^{a)}, J. Seidel^{a)}, G. Wolf^{a)}, E. Weber^{b)}

a) Inst. f. Physikalische Chemie, TU Bergakademie Freiberg

b) Inst. f. Organische Chemie, TU Bergakademie Freiberg

Gliederung:

1. Motivation und Zielstellung

2. Möglichkeiten zur kalorimetrischen Bestimmung von Kristallisationsenthalpien:

- ◆ direkte Messung des Wärmeaustausches bei der Kristallisation
- ◆ indirekte Messung über den Zusammenhang :

$$\Delta_{\text{Crys}}H = - \Delta_{\text{L}}H_{\text{B,Sa}}$$

3. Stoffsystem und Kalorimeter

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

- ◆ integrale molare Lösungsenthalpie
- ◆ differentielle Messung
- ◆ direkte Messung der Kristallisationsenthalpie

5. Zusammenfassung



Kalorimetrische Bestimmungsmethoden für die Kristallisationsenthalpie

❖ direkte Messung des Wärmeaustausches bei der Kristallisation

- ◆ übersättigte Lösung + Impfkristalle
- ◆ Abkühlprogramm mit DSC

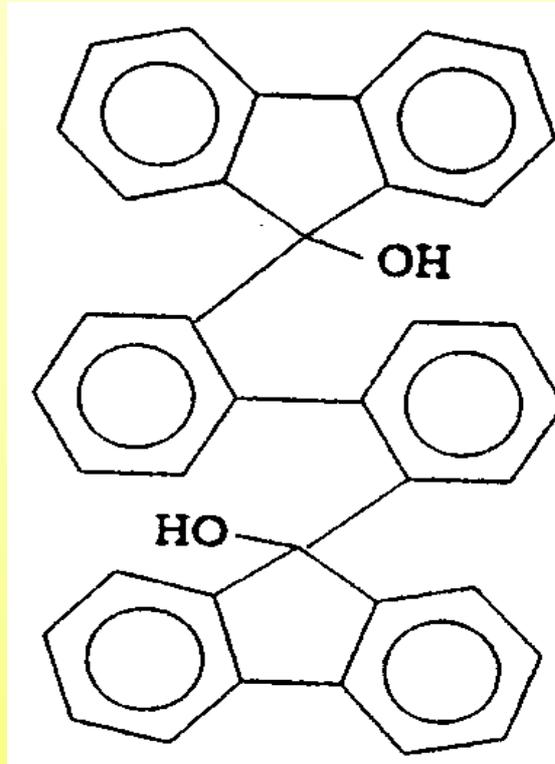
❖ indirekte Messung über den Zusammenhang

$$\Delta_{\text{Crys}}H = - \Delta_{\text{L}}H_{\text{B,Sa}}$$

- ◆ Messung der integralen molaren Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration. (Bestimmung der partiellen molaren Größe mittels Quotientenmethode)
- ◆ Näherungsweise Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration durch Auflösung einer kleinen Menge Substanz in einer nahezu gesättigten Lösung.

Stoffsystem

- Wirtverbindung:



2,2'-bis(9-hydroxy-9-fluorenyl)biphenyl (BP)

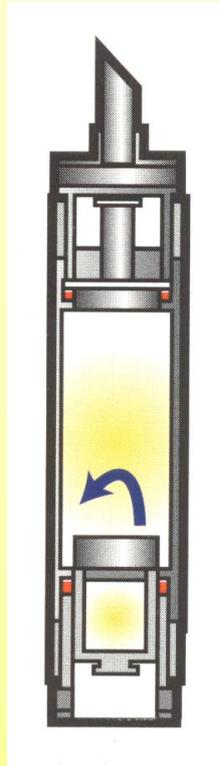
- Gastverbindung: Aceton (Ac)

aus Ko-Kristallisation: 3 verschiedene Einschlussverbindungen

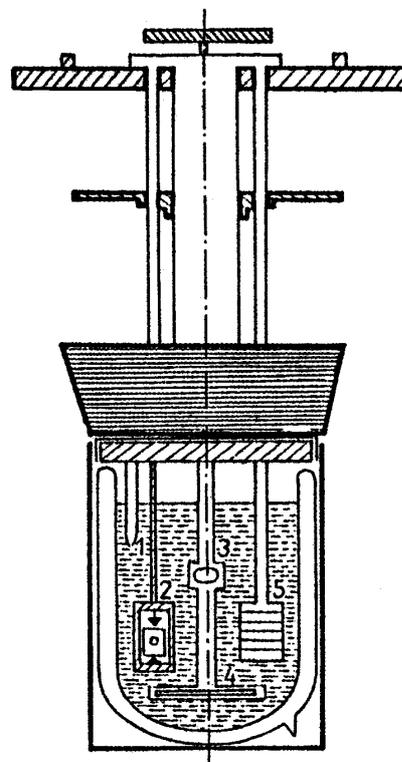
- 1:1 (γ -Form): thermodynamisch stabile Phase bei $> -5^\circ\text{C}$
- 1:2 (β -Form) : instabile Phase
- 1:2 (α -Form) : stabile Phase bei $< -5^\circ\text{C}$

Eingesetzte Kalorimeter

Setaram C 80
mit Kipp-Zellen



Standard-Lösungskalorimeter
MBK-90, Eigenbau Freiberg



Die Bestimmung der integralen molaren Lösungsenthalpie

Bedingungen:

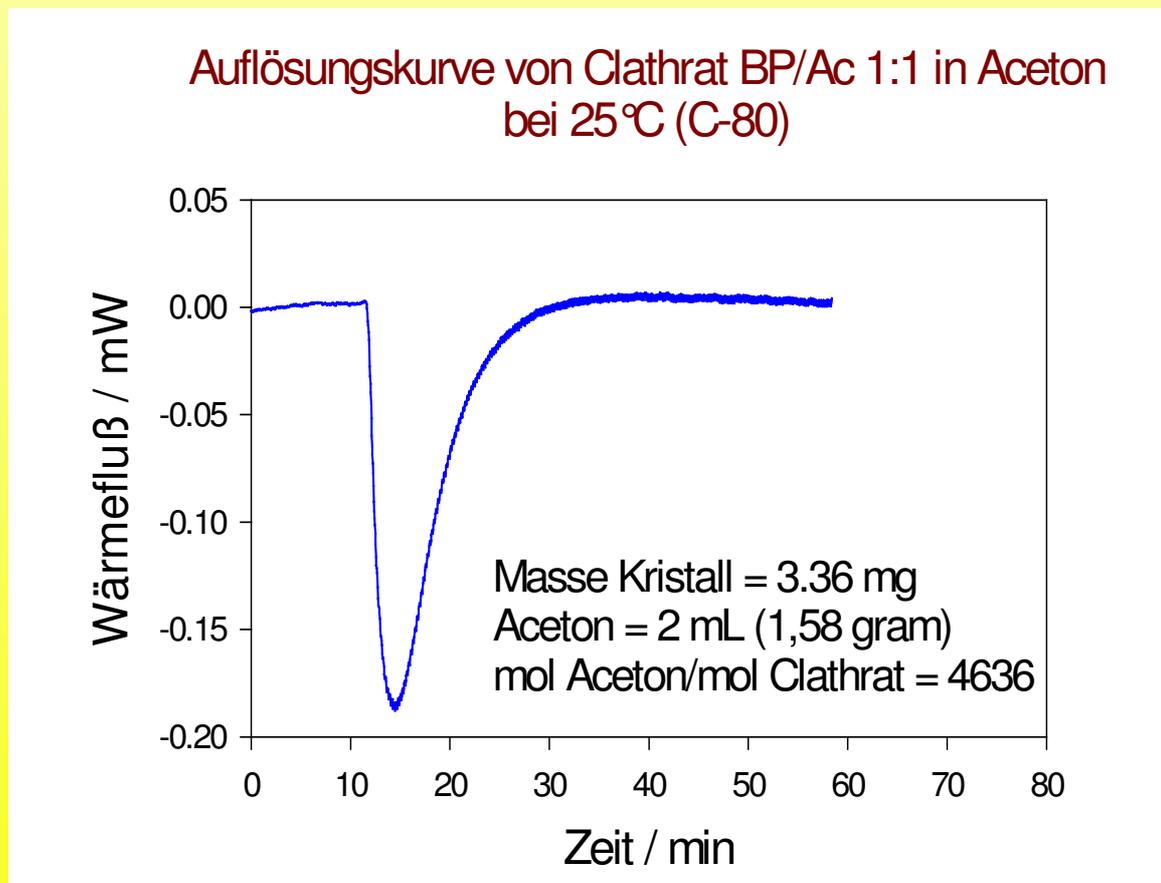
❖ Geräte : MBK-90 (Ampullentechnik),
C-80 (Schwenkzellen)

❖ Proben : Lösungsmittel (Aceton),
• MBK (25 mL),
• C-80 (2 mL)

Clathratkristalle BP/Ac 1:1

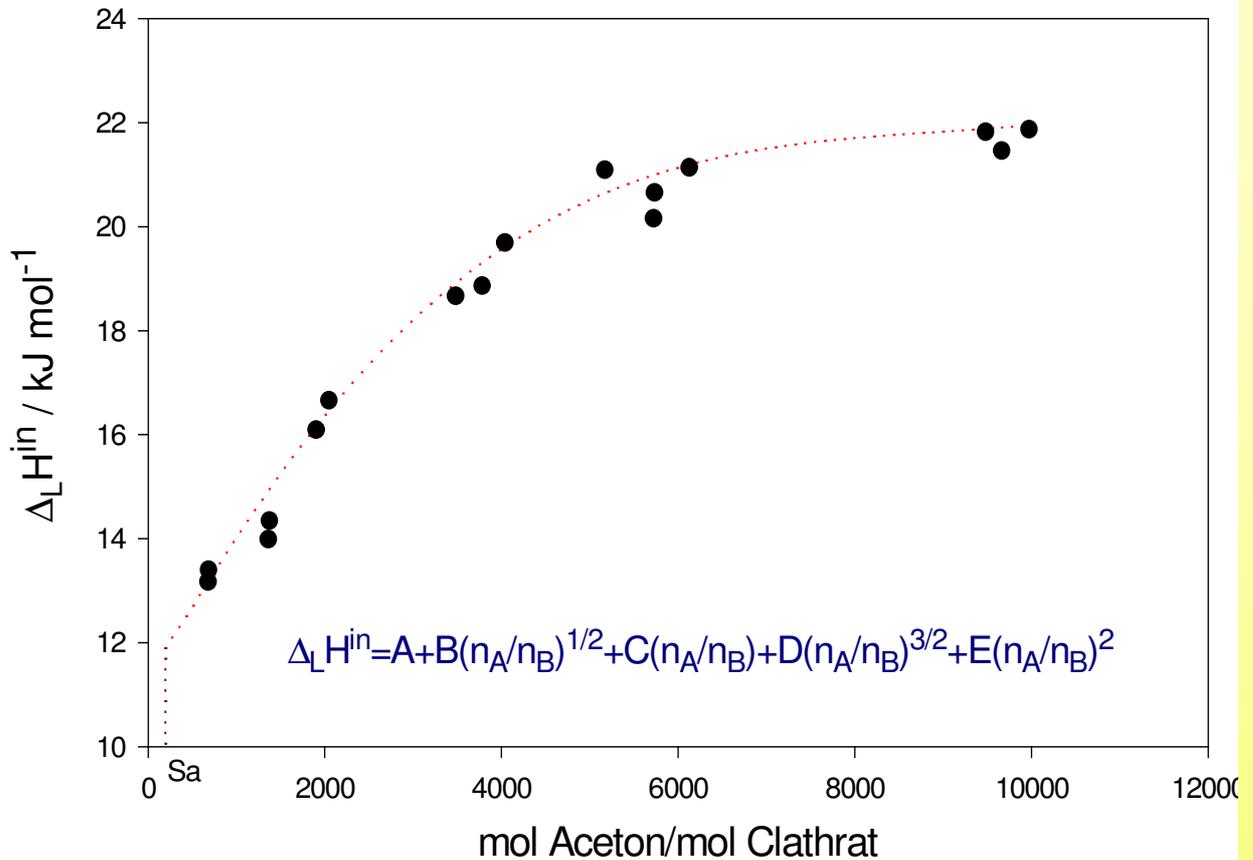
- MBK (20-220 mg),
- C-80 (2 –22 mg)

Ergebnisse:



Die Bestimmung der integralen molaren Lösungsenthalpie

Integrale molare Auflösungsenthalpie
von Clathrat BP/Ac 1:1 in Aceton bei 25°C
(MBK-90)



$$\Delta_L h = n_A \Delta_D H_A + n_B \Delta_L H_B$$

$$\Delta_L H^{in} = n_A/n_B \Delta_D H_A + \Delta_L H_B$$

$\Delta_L H_{B,Sa}$: Schnittpunkt der Tangente an $(n_A/n_B)_{Sa}$ mit Ordinate

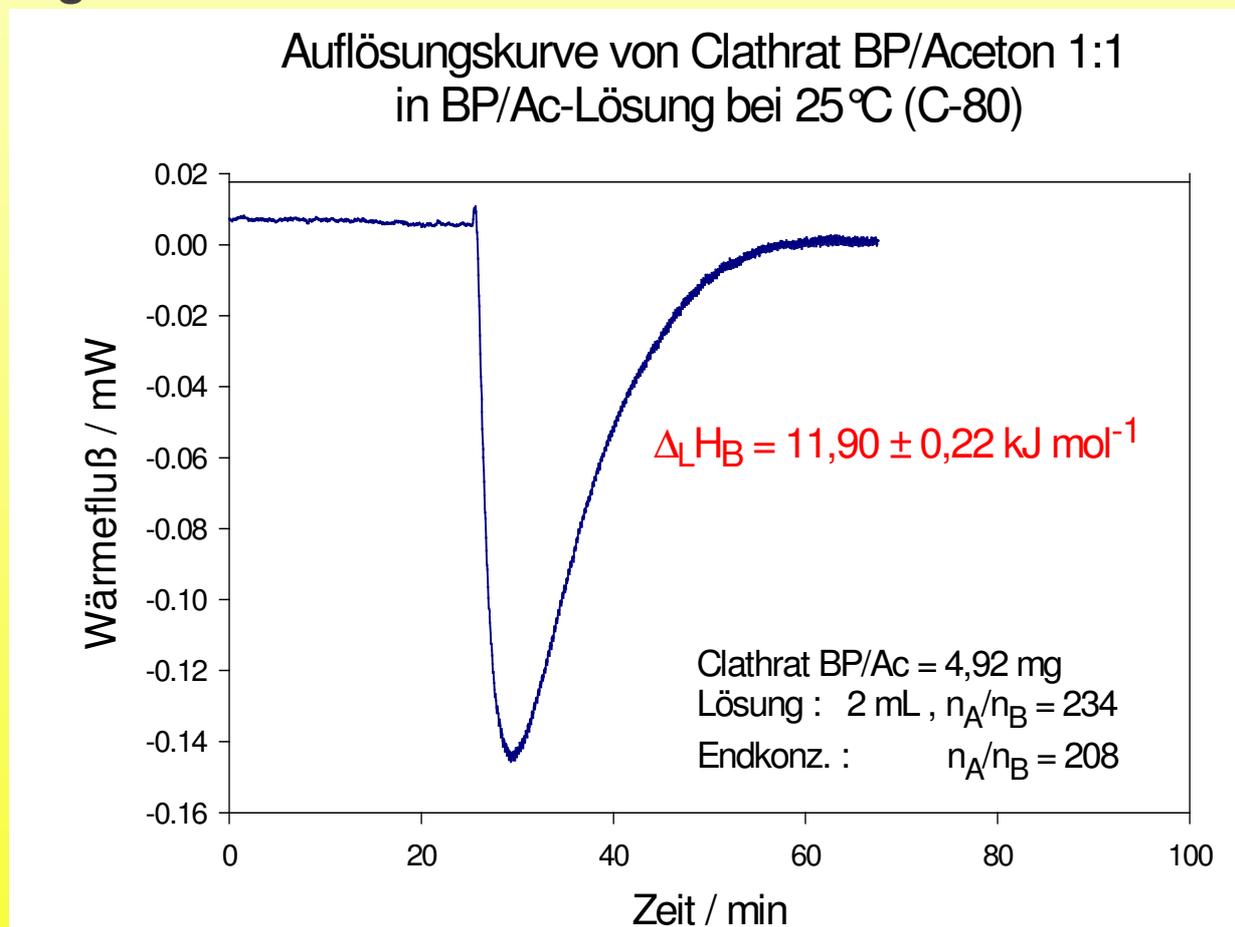
Gerät	$\Delta_L H^{in}$ (Sa) (kJ/mol)	$\Delta_L H_{B,Sa}$ (kJ/mol)	$\Delta_{crys} H$ (kJ/mol)
C-80	12.4 ± 0.05	12.2 ± 0.1	-12.2 ± 0.1
MBK-90	$11,9 \pm 0.32$	11.5 ± 0.6	-11.5 ± 0.6

Näherungsweise direkte Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration für BP/Aceton 1:1 bei 25 °C

Bedingungen:

- ❖ Gerät : C-80, MBK
- ❖ Proben : fast gesättigte Lösungen (2 mL)
Clathratkristalle (4-8 mg)

Ergebnis:



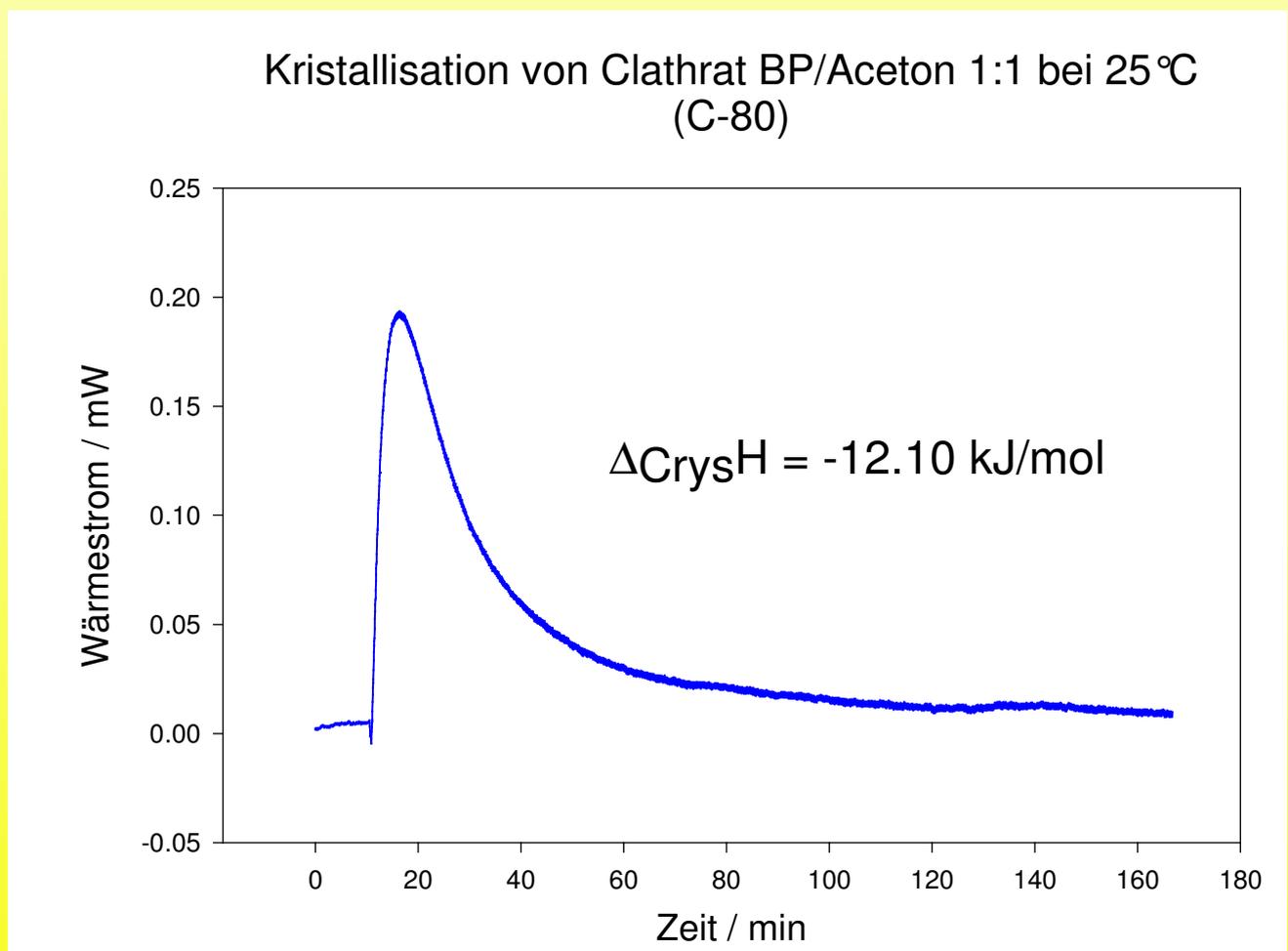
MBK: zu große Messfehler (langsame Auflösung und kleine Effekte)

Direkte Messung der Kristallisationsenthalpie am Clathrat BP/Ac 1:1

Bedingungen:

- ❖ Gerät : C-80
- ❖ Probenpräparation : übersättigte Lösungen (2 mL)
Clathratkristalle (4-6 mg)
- ❖ gravimetrische Bestimmung der Ausgangs- und Endkonzentration

Ergebnis:



Zusammenfassung

- Im Rahmen dieser Arbeit, wurden erstmals systematische kalorimetrische Bestimmungen der Kristallisationsenthalpie an organischen Kristalleinschluß-Verbindungen durchgeführt.
- Es wurden drei verschiedene kalorimetrische Methoden angewendet, die übereinstimmende Ergebnisse lieferten.

Methoden	Gerät	$\Delta_{\text{cryst}}H$ (kJ/mol)
Integrale Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration	C-80	$-12,2 \pm 0,1$
	MBK	$-11,5 \pm 0,6$
Näherungsweise direkte Messung der Partiellen Molaren Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration	C-80	$-11,7 \pm 0,4$
Direkte Messung der Kristallisationsenthalpie	C-80	$-11,4 \pm 0,8$

- Auswahl der Methode kann nach spezifischen Eigenschaften des stofflichen Systems erfolgen bzw. nach vorhandener kalorimetrischer Messtechnik.
 - ❖ differentielle Messung schnell, aber nicht immer einsetzbar (Kinetik)
 - ❖ direkte Messung meist schwierig wegen Stabilität der Lösungen, liefert aber Aussagen zur Kristallisationskinetik