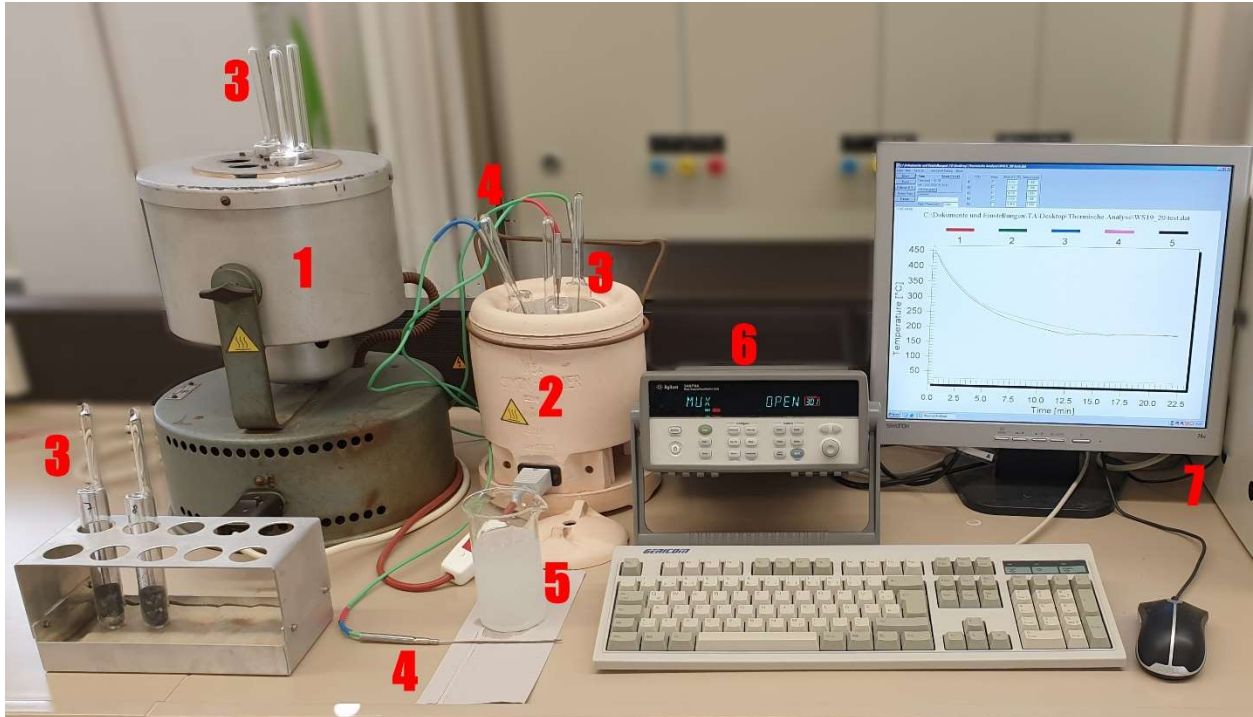


THERMISCHE ANALYSE

ERSTELLEN EINES ZWEISTOFF-ZUSTANDSDIAGRAMMS DURCH AUFNAHME VON ABKÜHLKURVEN



1. Versuchsplatz

- 1 - Aufheizofen
- 2 - Abkühlofen
- 3 - Proben
- 4 - Thermoelemente
- 5 - Becherglas mit Eiswasser
- 6 - Datalogger
- 7 - Monitor und Computer

2. Allgemeines zum Versuch

In diesem Versuch sollen die heterogenen Gleichgewichte zwischen flüssigen und festen Phasen in Zwei - Komponenten - Systemen näher untersucht werden.

Im Gegensatz zum Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit hängt das Gleichgewicht zwischen Festkörper und Flüssigkeit nicht stark vom Druck ab. Dieser Befund, der aus der **Clausius - Clapeyronschen Gleichung** folgt, sowie die Tatsache, dass bei der thermischen Behandlung von Zwei- und Mehrstoffsystemen in der Praxis (Schmelzen, Erstarren, Glühen, Härten) der Druck im Wesentlichen konstant ist, lassen es sinnvoll erscheinen, derartige Systeme als **Temperatur - Konzentrations - Diagramme** bei Normaldruck wiederzugeben.

Die Zusammensetzung kann in verschiedenen Konzentrationsmaßen angegeben werden:

$$\text{Molenbruch: } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}$$

n_A, n_B, n_C, \dots sind die Molzahlen der Stoffe A, B, C, ...

$$\text{Massenbruch: } \zeta_A \text{ oder } y_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C + \dots}$$

m_A, m_B, m_C, \dots sind die Massen der Stoffe A, B, C, ...

$$\text{Volumenbruch: } \varphi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B + V_C}$$

V_A, V_B, V_C, \dots sind die Volumina der Stoffe A, B, C, ...

In einigen binären Systemen (vor allem bei Metallen) bilden die beiden Komponenten feste Lösungen (Mischkristalle, MK), die oft den gesamten Konzentrationsbereich vom reinen Stoff **A** bis zum reinen Stoff **B** umfassen. (**Abb. 1**)

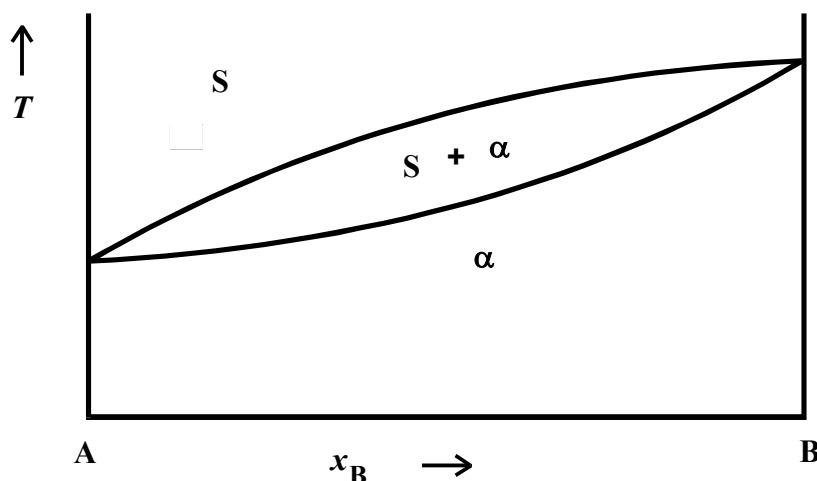


Abb. 1: Völlige Löslichkeit im festen und flüssigen Zustand

In einem solchen Diagramm treten drei Zustandsbereiche auf: bei hohen Temperaturen die homogene Schmelze (**S**), bei tiefen Temperaturen der Mischkristall (**α**) und dazwischen ein heterogenes Phasengebiet, in welchem die Schmelze mit der festen Lösung im Gleichgewicht steht. Wichtige Voraussetzungen für eine derartige Mischkristallbildung, bei der, ausgehend vom reinen Stoff **A** zu höheren Konzentrationen in **B**, zunehmend **A** - Atome durch **B** - Atome ersetzt werden, sind: gleiche Kristallstruktur von **A** und **B**, möglichst gleich große Atomradien (Differenz **weniger als 15%**) und möglichst ähnliches chemisches Verhalten. Derartige Mischkristalle bezeichnet man **Substitutions-MK** (**Abb. 2a**).

Beispiele: Au - Ag, Bi - Sb, Cu - Pb, Mo - W.

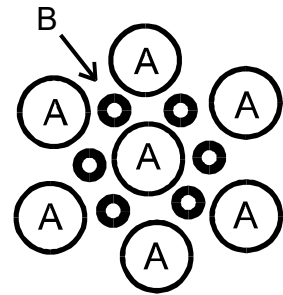
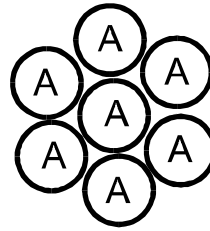
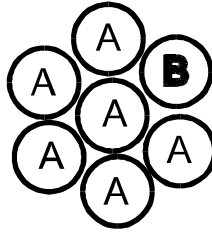
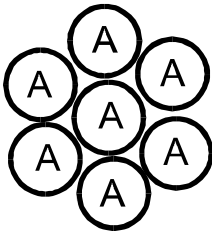


Abb. 2a: Substitutionelle
Mischkristallbildung

Abb. 2b: Interstitielle (Einlagerungs-)
Mischkristallbildung

Eine andere Gruppe der Mischkristalle bezeichnet man als **Einlagerungs-MK**, für deren Bildung ein möglichst großer Unterschied im Atomradius gefordert wird. Hierbei werden die zu lösenden Atome im Wesentlichen auf Zwischengitterplätzen des Wirtsgitters eingelagert (**Abb. 2b**).

Wichtigstes Beispiel: C in Fe im Stahl. Hier nimmt der Kohlenstoff Zwischengitterplätze im Wirtsgitter des Eisens ein und führt zu erheblichen Eigenschaftsänderungen.

In **Abb. 3** ist schematisch ein eutektisches System mit Randlöslichkeit dargestellt.

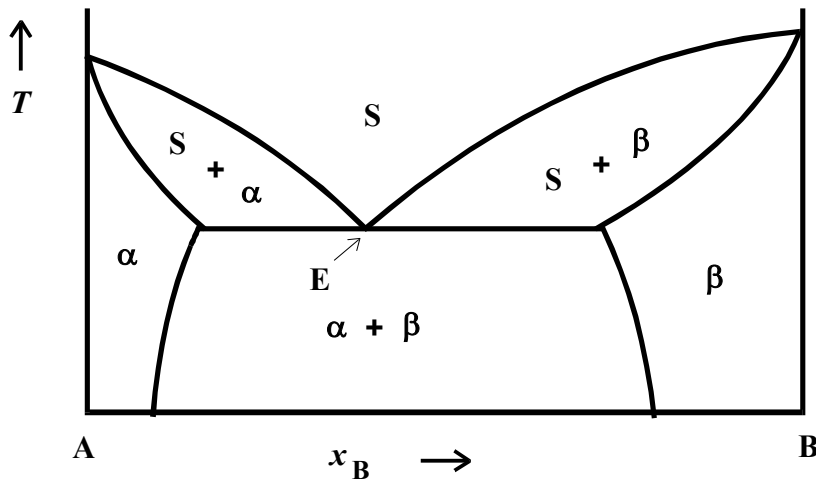


Abb. 3: Eutektisches System mit Randlöslichkeit

In diesem Diagramm treten folgende homogene und heterogene Phasengebiete auf:

Homogen

Schmelze (S)
A - reicher MK (α)
B - reicher MK (β)

Heterogen

Schmelze und α - MK
Schmelze und β - MK
 α - und β - MK

Der Eutektische Punkt ist mit **E** bezeichnet.

Wie oft bei organischen Systemen kann die Löslichkeit der beiden Stoffe ineinander sehr gering werden, so dass die Phasengebiete mit Mischkristallen verschwinden. Man erhält ein eutektisches System ohne Randlöslichkeit (**Abb. 4**).

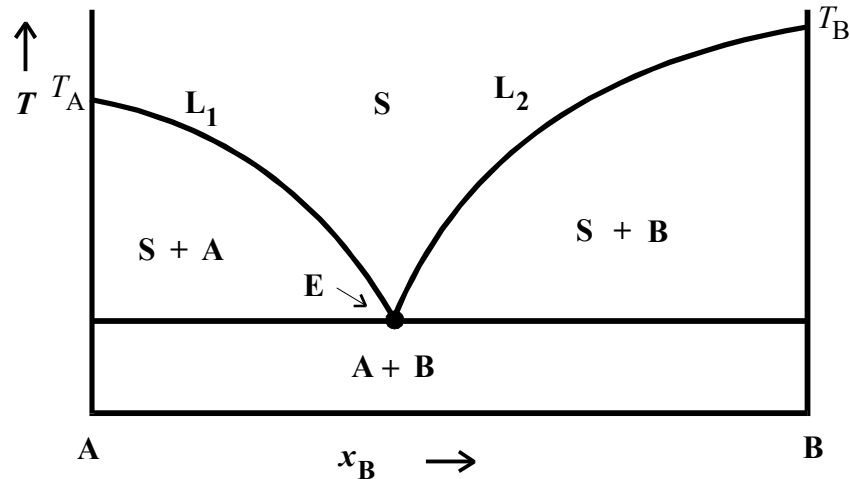


Abb. 4: Eutektisches System ohne Randlöslichkeit

Das Prinzipielle eines solchen Systems kann aus der Theorie der Schmelzpunktniedrigung verstanden werden.

Für die Liquiduslinie (L₁) vom Schmelzpunkt T_A der reinen Komponente **A** bis zum eutektischen Punkt (**E**) gilt näherungsweise:

$$T = T_A + \frac{RT_A^2}{\Delta_M \bar{H}_A} \cdot \ln x_A$$

Diese Kurve beginnt für $x_B = 0$ bei $T = T_A$ mit endlicher negativer Steigung, die durch den Schmelzpunkt T_A und die molare Schmelzenthalpie $\Delta_M \bar{H}_A$ der Komponente A bestimmt wird (vgl. „**KRYOSKOPIE NACH BECKMANN**“). Bei Erhöhung von x_B wird die Steigung stärker negativ, so dass die Kurve konvex gekrümmt ist. Einen analogen Ausdruck erhält man für die Liquiduslinie L₂ von T_B bis **E**.

Die Phasendiagramme geben Aufschluss darüber, welche Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, wenn man eine Schmelze bestimmter Zusammensetzung auf eine bestimmte Temperatur abkühlt. Ein solcher Abkühlungsverlauf soll hier, angewandt auf drei verschiedene Systeme, gedanklich vollzogen werden. (**Abb. 5a bis c**).

Abb. 5a

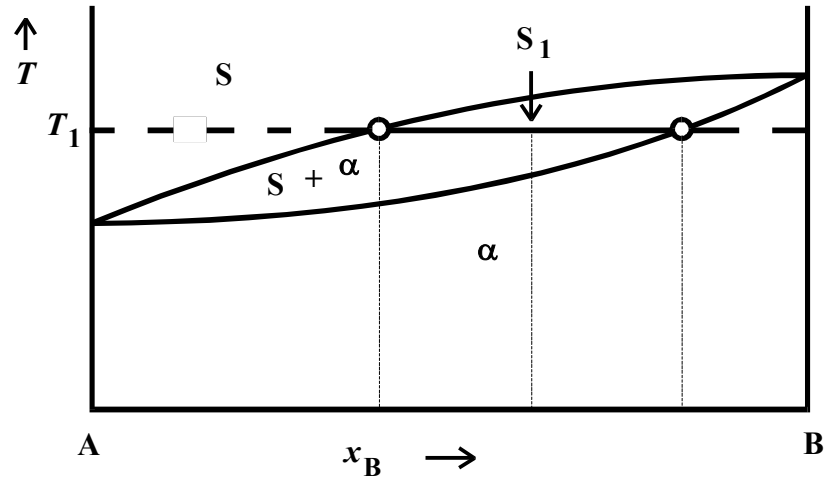


Abb. 5b

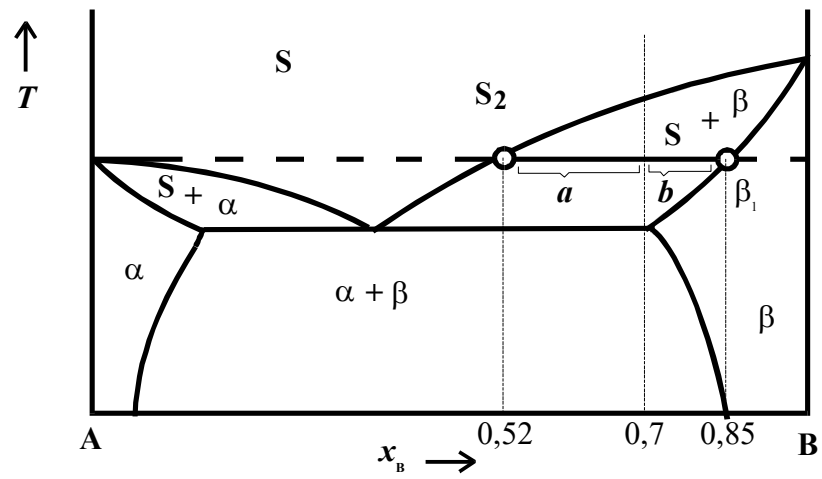


Abb. 5c

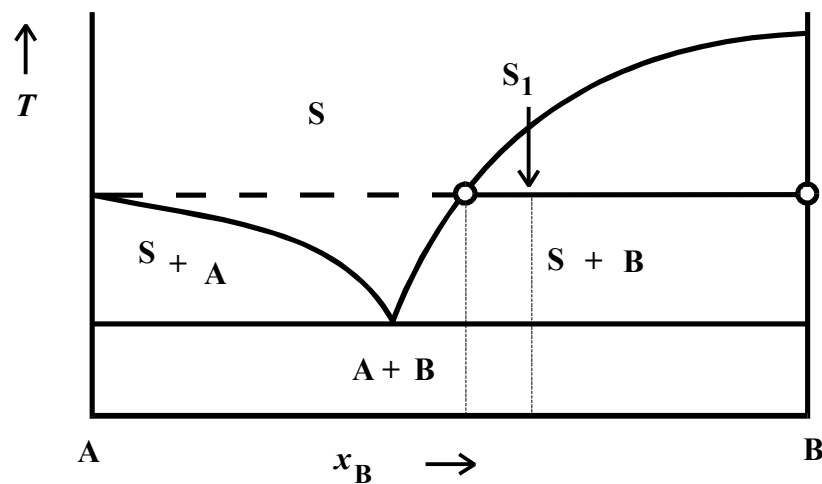


Abb. 5a-c: Abkühlverlauf, dargestellt an verschiedenen Systemen

Die homogene Schmelze S_1 wird auf die Temperatur T_1 abgekühlt. Zum Auffinden der jetzt in den einzelnen Systemen koexistierenden Phasen zeichnet man bei der Temperatur T_1 die sogenannte **Konode**, eine Isotherme, deren Schnittpunkte mit den Phasengrenzlinien die miteinander koexistierenden Phasen markieren.

So koexistieren im Beispiel **5a** bei T_1 die Schmelze mit dem Mischkristall, in **5b** die Schmelze mit dem **B**-reichen Mischkristall und in **5c** die Schmelze mit dem reinen Stoff **B**. Die Schnittpunkte der Konode mit den Phasengrenzlinien geben darüber hinaus Auskunft über die Zusammensetzung der jeweils miteinander koexistierenden Phasen. Die Zusammensetzung lässt sich unter den einzelnen Schnittpunkten auf der Konzentrationsachse ablesen. So ist in Beispiel **5b** aus einer Schmelze mit 70 Mol-% **B** nach Abkühlen auf T_1 eine Schmelze mit 52 Mol-% **B**, entstanden, die sich im Gleichgewicht mit einem MK, bestehend aus 85 Mol-% **B**, befindet.

Das sich aus der Erhaltung der Masse ableitende **Hebelgesetz** gibt zusätzlich Aufschluss darüber, in welchem Molverhältnis (Konzentrationsmaß: Molenbruch) oder Massenverhältnis (K. - M.: Massenbruch) die koexistierenden Phasen stehen. Angewandt auf das Beispiel in **Abb. 5b** lautet das Hebelgesetz:

$$\frac{n_{S_2}}{n_{\beta_1}} = \frac{b}{a} = \frac{0,15}{0,18} = \frac{5}{6}$$

n_{S_2} und n_{β_1} sind die Molzahlen aus der Schmelze bzw. dem Mischkristall.

Kühlt man also die aus 30 Mol-% **A** und 70 Mol-% **B** bestehende Schmelze S_1 auf T_1 ab, so steht die Menge der dabei entstandenen Schmelze S_2 zur Menge der damit im Gleichgewicht stehenden β - Mischkristalle in einem Molverhältnis 5 : 6.

Schmelzdiagramme kann man nach einem von **Tammann** entwickelten Verfahren durch Aufnahmen von Abkühlkurven aufstellen. Man stellt den zeitlichen Temperaturverlauf bei der Abkühlung einer Probe fest.

Kühlt man eine Schmelze langsam ab, so fällt die Temperatur der Probe zunächst monoton gemäß dem **Newtonschen Abkühlungsgesetz** mit der Zeit ab:

$$-\frac{dT}{dt} = k (T - T_U)$$

T = Temperatur der Probe zur Zeit t

T_U = Temperatur der Umgebung

t = Zeit

k = Proportionalitätskonstante

Dieses Gesetz besagt, dass bei konstanten äußeren Bedingungen die Abkühlgeschwindigkeit $-\frac{dT}{dt}$ der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung ($T - T_U$) proportional ist. Die

Konstante k beinhaltet die spezifische Wärmekapazität sowie die Wärmeleitfähigkeit von Probe und Umgebung.

Tritt beim Abkühlen eine Phasen- oder Modifikationsänderung ein, so werden Kondensations-, Erstarrungs- oder Umwandlungswärmen frei, wodurch die Abkühlgeschwindigkeit sinkt, d.h., die Steigung der Abkühlkurven - absolut gesehen - wird kleiner.

Bei Abkühlung eines reinen Stoffes (**Abb. 6**, Kurve I) wird bei der Erstarrungstemperatur (Schmelzpunkt) ein univariantes Gleichgewicht erreicht; flüssige und feste Phase stehen bei der Erstarrungstemperatur im Gleichgewicht, und erst wenn die gesamte Menge des reinen Stoffes erstarrt, die flüssige Phase also verschwunden ist, kann sich das System nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz - mit einer anderen Konstante k - weiter abkühlen. Im Temperatur - Zeit - Diagramm erscheint dieser Vorgang als Parallele zur Zeitachse, als sogenannter Haltepunkt (T_{H_s}). Ein binäres Gemisch von genau eutektischer Zusammensetzung verhält sich bei der Abkühlung wie ein reiner Stoff (Kurve II). In allen übrigen Mischungen zweier Stoffe wird bei der Abkühlung zu Beginn der Primärkristallisation - beim Durchschreiten der Liquiduslinie also - ebenfalls die Abkühlgeschwindigkeit verringert, da auch in diesem Falle Kristallisationswärme frei wird. Da die Kristallisation in diesem bivarianten Gleichgewicht nicht bei einer Temperatur, sondern in einem Temperaturbereich erfolgt, wird hierbei im Gegensatz zur Kristallisation eines reinen Stoffes lediglich eine veränderte Abkühlgeschwindigkeit, aber keine Haltetemperatur festgestellt (Kurve III). Den Punkt der Kurve, bei dem die Primärkristalle sich auszuscheiden beginnen, nennt man Knickpunkt (T_K). An die Abkühlung mit verminderter Geschwindigkeit schließt sich die Haltetemperatur des Eutektikums (T_{H_E}) an.

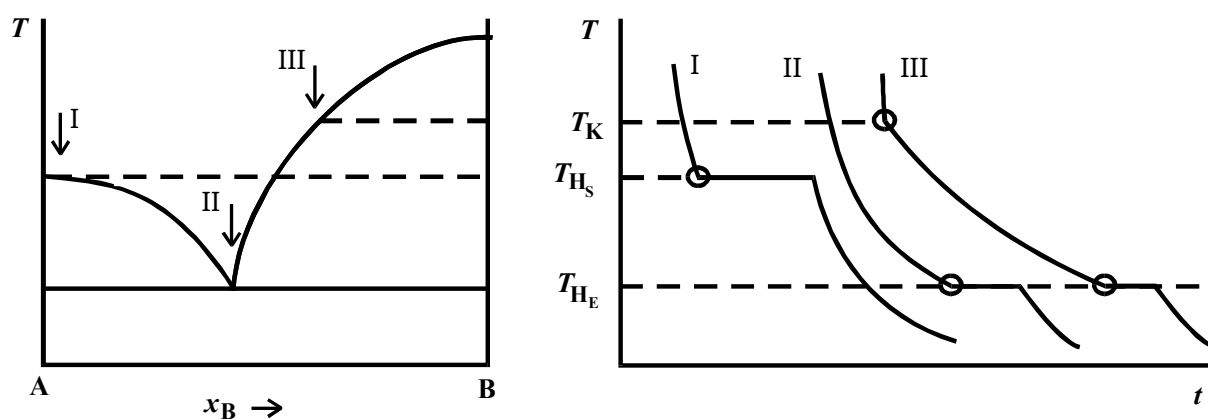


Abb. 6: Schematische Darstellung von Abkühlungskurven. Die Zahlen I, II und III legen die Zusammensetzung der jeweils untersuchten Ausgangsschmelze fest.

Die in **Abb. 6** schematisch dargestellten Abkühlungskurven werden häufig durch sogenannte Unterkühlungsphänomene verändert. (siehe Auswertung).

Wie gezeigt wurde, lassen sich Phasendiagramme näherungsweise berechnen, durch Aufnahme von Abkühlkurven aufstellen oder durch optische Methoden bestimmen.

Eine sehr wichtige Versuchstechnik stellt außerdem die sogenannte Differentialthermoanalyse (DTA) dar. Hierbei wird die Probe parallel mit einer Vergleichssubstanz, welche in dem zu untersuchenden Temperaturbereich keine Umwandlung erfährt, abgekühlt. Die Temperatur von Probe und Vergleichssubstanz werden miteinander verglichen und ihre Differenz gemessen. Diese „differentielle“ Messtechnik erlaubt es, systematische Fehler, die sich auf Probe und Referenz-Substanz in gleicher Weise auswirken zu eliminieren. Sie ist daher empfindlicher.

3. Orientieren Sie sich über

- Zustandsdiagramme, in denen Verbindungen zwischen den Komponenten vorkommen
- Gibbsches Phasengesetz
- Temperaturmessung mit elektrischen Sensoren
- Hebelgesetz
- Phasengleichgewichte und -stabilität
- Unterkühlung / Überhitzung bei Phasenumwandlungen

4. Literatur

- Lehrbücher der physikalischen Chemie

- speziell:

- | | |
|------------------|--|
| Atkins P.W. | „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 4. Aufl.
Kap. 4 Physikalische Umwandlungen reiner Substanzen
Kap. 5 Die Eigenschaften einfacher Mischungen
Kap. 6 Phasendiagramme |
| Wedler G. | „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 5. Aufl.
Kap. 2 Chemische Thermodynamik |
| Bargel / Schulze | „Werkstoffkunde“, 6. Aufl.,
Kap. 5.8 – 5.9 Zinn und Zinnlegierungen
(Literaturw. fürs Eutektikum) |

5. Aufgabe

Aufstellung des Zweistoff - Zustandsdiagramms für das System Zinn - Blei

Probe	Zinn	Blei	Schmelzpunkt	Aufheiz- ofen	Abkühl- ofen
I	100%	0%	231,8 °C	380°C	150°C
II	85%	15%			
III	70%	30%			
IV	62%	38%		410°C	150°C
V	55%	45%			
VI	40%	60%			
VII	25%	75%		440°C	150°C
VIII	10%	90%			
IX	0%	100%	327 °C		

Bei den %-Angaben handelt es sich um Massenprozent

6. Versuchsdurchführung

Es gibt insgesamt 9 Proben mit unterschiedlichen Blei/Zinn Zusammensetzungen.

Die Thermoelemente für die Temperatureaufnahme werden in Eiswasser kalibriert. Danach werden jeweils 3 Proben gleichzeitig in einem elektrischen Ofen aufgeschmolzen und dann in einen Abkühlofen gestellt, um die Abkühlkurven mittels Thermoelementen und einem Datalogger am Computer aufzunehmen.

7. Auswertung

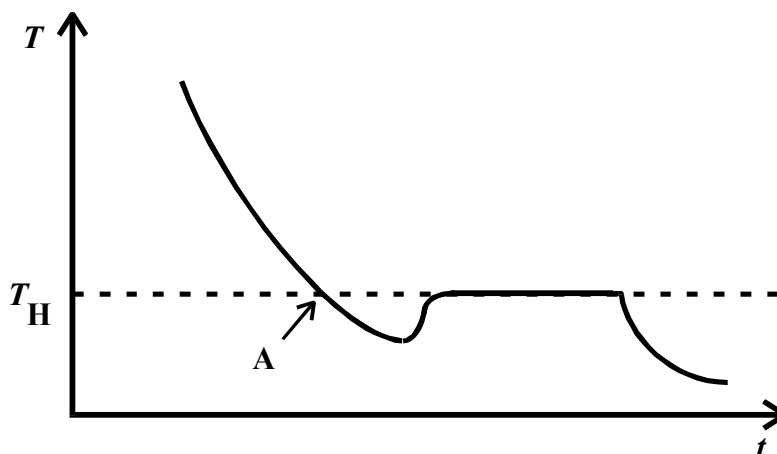
Die Zusammensetzung der Proben ist anhand der dem Versuch beiliegenden Liste in das Konzentrationsmaß Molenbruch (x_i) umzurechnen.

Aus den **Halte-** bzw. **Knickpunkten** der im Versuch aufgezeichneten Abkühlkurven sind die zugehörigen Temperaturen zu ermitteln und in einem T, x - Diagramm darzustellen (s.u.).

Ermitteln Sie aus dem Diagramm die Eutektikumstemperatur und den zugehörigen Molenbruch. Vergleichen Sie dann die experimentell ermittelten Werte mit den Literaturwerten (siehe dazu Hinweise zur Literatur).

a) Unterkühlung am Haltepunkt:

Parallele zur Zeitachse als Verlängerung der Haltelinie (**Abb. 7**)



b) Unterkühlung am Knickpunkt:

Zunächst Haltetemperatur wie unter a) bestimmen. Bei **zinnreichen** Proben Gerade durch den Punkt A als Verlängerung der Steigung bis zum Kurvenschnittpunkt B legen (**Abb. 8a**). Bei **bleireichen** Proben Gerade mit flächengleicher Teilung durch den Punkt A legen und Temperatur bei B ablesen (**Abb. 8b**).

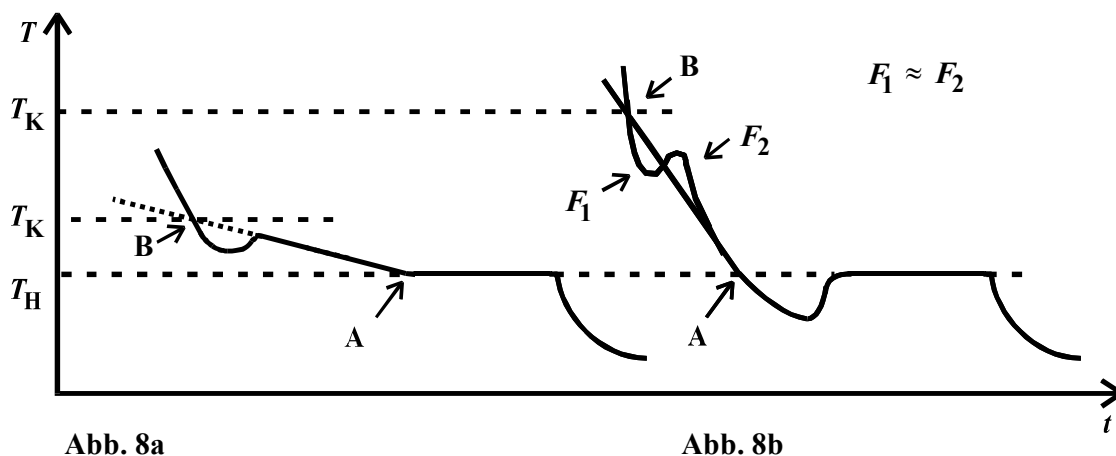


Abb. 8a

Abb. 8b

8. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien**Blei:**

H360FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen
H362	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
H372	Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung
P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P260	Staub nicht einatmen.
P263	Berührung während Schwangerschaft und Stillzeit vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe/Augenschutz tragen.
P308+P313	BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.