



FORTGESCHRITTENENPRAKTIKUM

Phasendiagramme

Autoren:

[REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED]

Abstract

Mit Hilfe einer Differentialthermoanalyse wurden die Temperaturen für das Schmelzen und Erstarren des Stoffgemisches aus den Chloridsalzen NaCl und LiCl für verschiedene Stoffmengenanteile gemessen. Aus diesen Daten konnte ein Phasendiagramm erstellt werden. Das Stoffgemisch konnte hiermit weder den eutektischen noch den in beiden Phasen vollständig mischbaren Systemen eindeutig zugeordnet werden. Vielmehr scheint das System für kleine Anteile jeweils einer Komponente vollständig mischbar, während es für ähnliche Stoffmengenanteile der beiden Komponenten eutektisches Verhalten aufweist.

Versuchsdatum: [REDACTED]

Versuchsplatz: [REDACTED]

Abgabedatum: [REDACTED]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
1.1	Differentialthermoanalyse	2
1.2	Phasendiagramme von Stoffgemischen	2
2	Materialien und Methoden	3
2.1	Verwendete Stoffe und Stoffgemische	3
2.2	Verwendete Messgeräte	3
2.3	Onsetbestimmung	3
3	Auswertung und Diskussion	4
3.1	Bestimmung des Stoffmengenanteils	4
3.2	Phasendiagramm	6
4	Schlussfolgerungen	8
A	Anhang	9

1 Einleitung

1.1 Differentialthermoanalyse

Die Differentialthermoanalyse (DTA) ist ein experimentelles Verfahren, mit dem Phasendiagramme von Stoffgemischen bestimmt werden können. Hierbei werden ein Proben- und ein Referenztiegel zeitlinear in einem Ofen erhitzt oder abgekühlt. An den beiden Tiegeln befindet sich jeweils ein Thermoelement, mit dem über eine Spannungsmessung sowohl die Temperatur am Referenztiegel als auch die Temperaturdifferenz ΔT beider Tiegel gemessen werden kann. Hierdurch kann die Messgenauigkeit gegenüber einer direkten Temperaturmessung des Probenriegels deutlich erhöht werden.

Bei linearem Heizen oder Kühlen des Referenzriegels steigt bzw. sinkt dessen Temperatur gleichmäßig. Dies gilt auch für den Probenriegel, solange in diesem kein Phasenübergang stattfindet. Folglich gilt in diesem Bereich $\Delta T \approx \text{const.}$. Finden in der Probe jedoch Schmelzvorgänge während des Heizens statt, wird zusätzlich Wärme zur Phasenumwandlung verbraucht, so steigt die Temperatur des Probenriegels zunächst langsamer, wodurch auch $|\Delta T|$ steigt. Am Ende der Phasenumwandlung nähern sich die Temperaturen der beiden Tiegel wieder an und $|\Delta T|$ sinkt. Gleiches gilt für das Erstarren einer flüssigen Phase beim Abkühlen der Tiegel.

Stellt man die Temperaturdifferenz ΔT nun als Funktion der Zeit t bzw. der Temperatur T des Referenzriegels dar, so bilden sich an den Punkten der Phasenübergänge deutliche Peaks aus. Als charakteristische Temperatur des Reaktionsbeginns wird der Onset als Schnittpunkt der Basislinie mit der Wendetangente des Peaks angenommen. Durch Messung von Proben mit verschiedenen Stoffmengenanteilen der Komponenten eines Stoffgemischs kann so das Phasendiagramm des Gemisches experimentell bestimmt werden.

1.2 Phasendiagramme von Stoffgemischen

Anhand von Phasendiagrammen können Stoffgemische abhängig von ihrem Mischverhalten in den verschiedenen Phasen in unterschiedliche Klassen eingeordnet werden. Zum einen gibt es die sogenannten eutektischen Systeme, welche dadurch charakterisiert sind, dass sie sich im flüssigen Zustand vollständig mischen, im festen Zustand jedoch eine Mischung vollständig ausbleibt. Es existiert in diesen Systemen ein sogenanntes Eutektikum, eine intermediäre Phase, deren Schmelztemperatur T_{eut} kleiner als die der einzelnen Stoffe ist. Weiterhin existiert ein eutektischer Punkt x_{eut} , bei der die flüssige Phase direkt bei T_{eut} erstarzt. Bei Stoffmengenanteilen über und unter x_{eut} kristallisiert unter der Liquiduslinie jeweils einer der beiden Stoffe bis die Temperatur T_{eut} erreicht ist.

Zum anderen gibt es auch die Systeme mit vollständiger Mischbarkeit in beiden Phasen. In diesen sind Solidus- und Liquiduslinie gebogen und im Phasendiagramm gibt es einen Schmelzbereich. In diesem Bereich liegt ein Zweiphasengemisch vor, in welchem die beiden Phasen aufgrund der verschiedenen Schmelztemperaturen der einzelnen Stoffe einen unterschiedlichen Stoffmengenanteil besitzen. Neben den beiden Extremfällen, den eutektischen und den vollständig mischbaren Systemen, gibt es noch Systeme mit teilweiser Mischbarkeit in der festen Phase.

2 Materialien und Methoden

2.1 Verwendete Stoffe und Stoffgemische

Bei diesem Versuch wurde mit den Salzen Lithiumchlorid (LiCl) und Natriumchlorid (NaCl) gearbeitet. Bei beiden Substanzen handelt es sich bei Zimmertemperatur um farblose Kristalle. Neben der Nutzung von NaCl als Nahrungszusatz haben sowohl NaCl als auch LiCl vielfältige technische Anwendungen.

NaCl und LiCl sind ionische Festkörper mit ähnlicher Kristallstruktur aber unterschiedlichen Schmelz- und Siedetemperaturen. Der Grund hierfür liegt in den Massedifferenzen der Moleküle und den unterschiedlichen Packungsdichten im Kristall. Hierbei packt NaCl aufgrund der ähnlichen Größe der beteiligten Ionen dichter als LiCl, dessen Ionen über sehr unterschiedliche Ionenradien verfügen. Effizienteres Packen führt zu stärkeren Bindungen und damit höheren Siedetemperaturen.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Eigenschaften der beiden Verbindungen zusammengefasst. Diese und weitergehende Informationen zu den chemischen Charakteristika können [2] entnommen werden.

Tabelle 1: Chemische Eigenschaften der verwendeten Verbindungen. Die Daten sind [2] entnommen.

	LiCl	NaCl
Schmelzpunkt	610 °C	801 °C
Siedepunkt	1360 °C, 1383 °C	1413 °C, 1465 °C
Dichte	2070 kg m ⁻³	2170 kg m ⁻³
Anteil Cl	83,63 %	60,66 %
Kristallstruktur	NaCl	NaCl
Relative Molare Masse	42,394	58,442

2.2 Verwendete Messgeräte

Bei diesem Versuch wurde mit einem STA 409 CD der Firma Netzsch gearbeitet, die Steuerung wurde dabei mit dem entsprechenden *Measurement Programm STA 409 CD* durchgeführt. Die Auswertung der Messdaten erfolgte anschließend mit dem Softwarepaket *Proteus Thermal Analysis*.

Um eine Oxidation der Proben zu verhindern wird der Versuch unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Zur Probenaufnahme und Referenz kamen Tiegel aus Korund zum Einsatz, das mit einem Schmelzpunkt von 2054 °C für den vorgesehenen Temperaturbereich als Tiegelmaterial geeignet ist [2].

2.3 Onsetbestimmung

Um die relevanten Temperaturen für die Phasenübergänge zu bestimmen müssen die DTA-Kurven aus dem Messgerät per Software analysiert werden. Sie stellen die Temperaturdifferenz ΔT von Proben- und Referenztiegel über die Zeit bzw. über die Temperatur des Systems dar. Ein Peak in der Kurve bedeutet also einen Anstieg von ΔT , was wie oben beschrieben mit dem Einsetzen eines Phasenübergangs identifiziert werden kann. Dementsprechend spielt insbesondere die Bestimmung des genauen Einsetzens der Kurvenpeaks

(Onset) eine Rolle. Bei den Kühlkurven, die in gewisser Weise in die entgegengesetzte Richtung laufen, muss entsprechend das Peakende untersucht werden.

Zur Analyse kam in erster Linie die Funktion *Komplexe Peak-Auswertung* zum Einsatz. Dabei wurde die Basislinie vor dem Peak mit Hilfe von Tangenten bestimmt, um anschließend den Schnittpunkt mit der Wendetangente des Peaks zu errechnen. In der Software können die zur Peakbestimmung heranzuziehenden Messpunkte eingegrenzt werden, typischerweise wird ein Fenster von einigen zehn Grad Celsius um den eigentlichen Peak gewählt. Die Wahl der Fensterbreite hatte im Versuch leichte Auswirkungen auf die Peakbestimmung, die Unsicherheit wurde dabei mit etwa $1,5^\circ\text{C}$ abgeschätzt.

In Abbildung 1 ist ein Beispiel für die DTA-Kurven einer Messung gegeben. Die Darstellung ist so gewählt, dass die obere, rote Kurve den Abkühlvorgang, und die untere, grüne Kurve das Heizen darstellt, was durch den Pfeil an der Ordinate angedeutet ist. Deutlich erkennbar sind die zwei Peaks, die auf Phasenübergänge in der Probe hindeuten. Die Lage der Peaks wurde durch die Software errechnet.

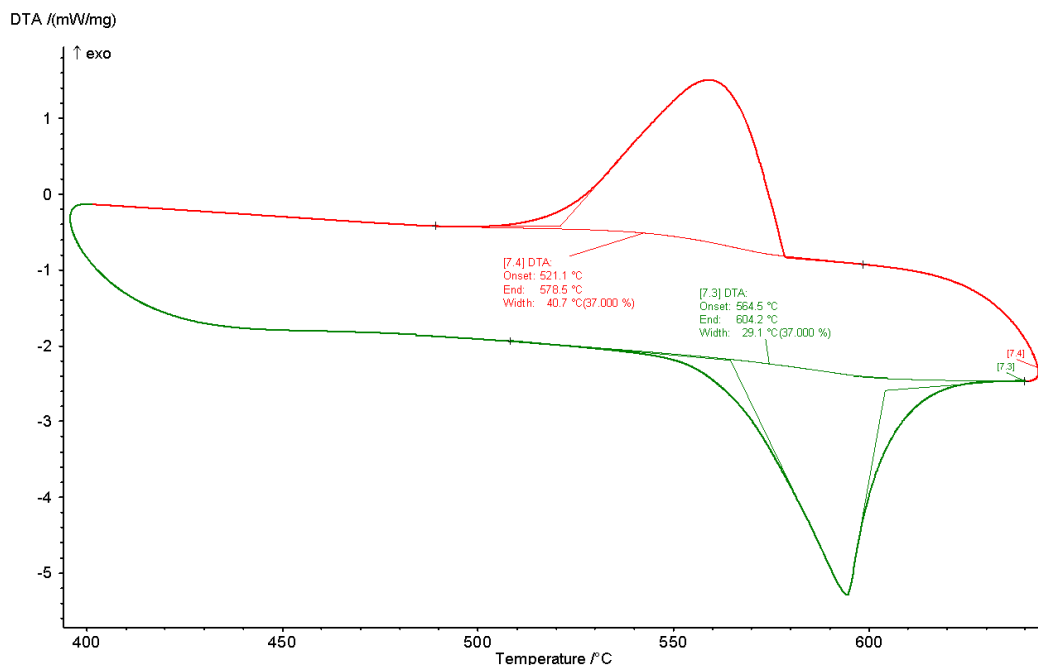


Abbildung 1: Heiz- und Kühlkurve von Messung 3 (siehe Tabelle 2). Die untere Kurve beschreibt den Heizvorgang, die Peakbestimmung wurde durch die Software durchgeführt. Der Pfeil an der Ordinate gibt die Richtung des Wärmeflusses an.

Die Kurven wurden zur besseren Darstellung in den Abbildungen 3 und 4 mit Hilfe der Software begradigt.

3 Auswertung und Diskussion

3.1 Bestimmung des Stoffmengenanteils

Vor der ersten Messung wurden die Leermassen von Referenz- und Probeniegel m_{RT} und m_{PT} mit einer Präzisionswaage gemessen. Vor jeder Einzelmessung wurde zunächst die Masse des Probeniegels inkl. Probe $m = m_{PT} + m_p$ gemessen und, nach einer Zuwaage

mit NaCl oder LiCl, erneut gewogen, woraus die Masse der Zuwaage bestimmt werden konnte.

Problematisch bei diesen Massenbestimmungen ist der nicht-verschwindende Wasseranteil in den Chloridproben. Aus diesem Grund wurde der Heiz-Kühl-Zyklus bei jeder Messung zwei Mal durchgeführt, um den Masseverlust durch die Verdampfung von Wasser zu berücksichtigen.

Bei der Auswertung der Messungen wurde festgestellt, dass Inkonsistenzen bei der Bestimmung der Probenmasse m_p auftraten: wird die Probenmasse durch eine Differenzbildung zwischen der Gesamtmassenbestimmung nach der Messung m und der Tiegelmasse m_{PT} berechnet kommt es in einigen Fällen zu Abweichungen von der aus den Zuwaagen bestimmten Probenmasse.

Eine sorgfältige Analyse der Messdaten zeigte, dass die Inkonsistenzen immer dann auftraten, wenn die Probe nach einem Heiz-Kühl-Zyklus noch eine Nacht im DTA-Gerät standen, bevor am nächsten Morgen die Gesamtmasse gemessen wurde. Die Schlussfolgerung liegt Nahe, dass die Proben über Nacht wieder Wasser aufnehmen und die Gesamtmassenbestimmung somit verfälscht wird.

Die reinen LiCl bzw. NaCl-Proben erlauben es, den Wasseranteil einer Probe, die länger gestanden hat, abzuschätzen. Dazu wird das Verhältnis der ursprünglichen Einwaage zur Massenbestimmung nach der Messung gebildet. Da während der Messung das Wasser komplett verdampft, kann so der prozentuale Masseverlust durch Wasserverdampfung bestimmt werden. Damit wurde der Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen wie folgt abgeschätzt:

$$\frac{m_{\text{LiCl}}^*}{m_{\text{LiCl}}} \approx 96\% \quad \frac{m_{\text{NaCl}}^*}{m_{\text{NaCl}}} \approx 99\%$$

Hierbei bezeichnet m_i die gemessene Masse und m_i^* die Masse des Anteils des reinen Chlorids. Diese Abschätzungen führten zu konsistenten Werten für die Probenmassen.

Tabelle 2: Zur Berechnung der Probenmassen m_p^* und des Stoffmengenanteils x . Die m_i bezeichnen die aus den Zuwaagen berechneten Massen, und die m_i^* bezeichnen die um den Wasseranteil bereinigten Massen. Die Gesamtmasse $m = m_{PT} + m_p$ wurde nach den Messungen - zum Teil nach einer Nacht Standzeit - bestimmt. Die Messungen 1-7 wurden mit $m_{PT} = 1334,54$ mg und die Messungen 8-11 mit $m_{PT} = 1336,83$ mg durchgeführt. Alle Massenangaben in mg.

Messung	m_{LiCl}	m_{NaCl}	m	m_{LiCl}^*	m_{NaCl}^*	m_p^*	x [-]
1	81,96	0,00	1414,64	78,68	0,00	78,68	1,00
2	81,96	3,77	1420,63	78,68	3,73	82,41	0,97
3	81,96	8,93	1422,57	78,68	8,84	87,52	0,92
4	81,96	37,25	1450,77	78,68	36,88	115,56	0,75
5	81,96	50,42	1467,33	78,68	49,92	128,60	0,69
6	81,96	66,54	1479,83	78,68	65,87	144,56	0,62
7	81,96	90,29	1503,59	78,68	89,39	168,07	0,55
8	0,00	41,09	1377,68	0,00	40,68	40,68	0,00
9	9,50	41,09	1388,13	9,12	40,68	49,80	0,24
10	19,09	41,09	1395,44	18,33	40,68	59,01	0,38
11	32,75	41,09	1408,68	31,44	40,68	72,12	0,52

Natürlich kann es auch zu Verdampfungen der Substanzen selbst kommen, die Auswirkungen auf die Gesamtmasse der Probe kann aber in Anbetracht der Wasserverdampfung vernachlässigt werden.

Ein offensichtlicher Aufzeichnungsfehler bei der Massenbestimmung zu Messung 9, der bei der Auswertung zu Tage trat, wurde in Absprache mit dem Versuchsbetreuer im Nachhinein berichtigt.

Aus den so bestimmten Massen m^* konnte mit Hilfe der relativen molaren Massen M von LiCl und NaCl (siehe Tabelle 1) die jeweilige Stoffmenge $n = m/M$ berechnet werden. Aus diesen wurde der Stoffmengenanteil wie folgt bestimmt:

$$x = \frac{n_{\text{LiCl}}}{n_{\text{LiCl}} + n_{\text{NaCl}}}. \quad (1)$$

3.2 Phasendiagramm

Nach der oben beschriebenen Methode wurden für verschiedene Stoffmengenanteile die Liquidus- bzw. Solidustemperaturen bestimmt. Eine grafische Darstellung dieser Messwerte führt auf das Phasendiagramm in Abbildung 2.

Zur besseren Visualisierung wurde zwischen den Messpunkten mit Hilfe von Splines interpoliert. Es ist zu beachten, dass die Messwerte eine Unsicherheit aufweisen, und insbesondere auch die eingezeichneten Kurven daher in erster Linie qualitativ zu verstehen sind. Das Problem der Messunsicherheit wird besonders bei der Probe mit $x = 0$ deutlich: da hier ein reiner Stoff vorliegt, sollten die Messwerte aus den Heiz- und Kühlkurven auf exakt der gleichen Temperatur liegen. Tatsächlich liegt aber eine Differenz von $21,5^\circ\text{C}$ vor.

Ursache für die Differenz an $x = 0$ könnte Unterkühlung sein: hierbei ist die Temperatur der Substanz bereits kleiner als die Temperatur, bei der der Flüssig-Fest-Übergang eigentlich einsetzen müsste, durch Mangel an Kristallisationskeimen setzt die Verfestigung aber erst später ein. In diesem Bereich befindet sich das thermodynamische System in einem metastabilen Zustand. Die Liquiduslinie stellt also nur eine Abschätzung nach unten, was die Differenz der Messpunkte erklären könnte.

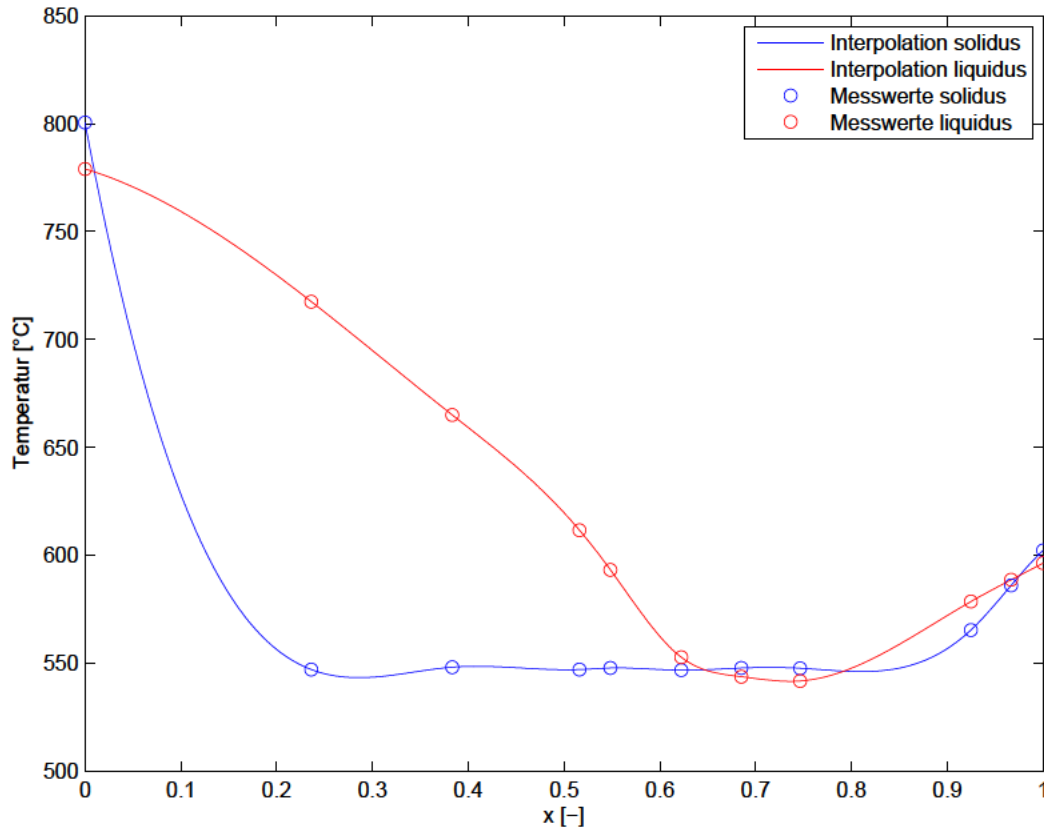


Abbildung 2: Phasendiagramm für die NaCl-LiCl-Mischung. Zwischen den Messwerten aus den Heiz- und Kühlkurven wurde der Verlauf der Solidus- und Liquiduskurven mit Hilfe von Splines interpoliert. Die Messpunkte sind aus den Onsets der einzelnen Heiz- und Kühlkurven (Abb. 3 und 4 im Anhang) bestimmt.

Tabelle 3: Verwendete Messwerte aus der DTA. Die aus dem Onset bestimmten Solidustemperaturen T_s und Liquidustemperaturen T_l sind für den jeweiligen Stoffmengenanteil x der Probe angegeben. Es wurden verschiedene Mengen von LiCl und NaCl gemischt, die Probengesamtmasse ist in der Spalte m_g aufgeführt.

x [-]	LiCl [mg]	NaCl [mg]	m_p [mg]	T_s [°C]	T_l [°C]
0,000	0,00	40,68	40,68	800,50	779,00
0,236	9,12	40,68	49,80	547,00	717,50
0,383	18,33	40,68	59,01	548,10	665,00
0,516	31,44	40,68	72,12	547,00	611,60
0,548	78,68	89,39	168,07	547,70	593,20
0,622	78,68	65,87	144,56	546,70	552,70
0,685	78,68	49,92	128,60	547,70	543,70
0,746	78,68	36,88	115,56	547,60	541,70
0,925	78,68	8,84	87,52	565,30	578,50
0,967	78,68	3,73	82,41	586,00	588,60
1,000	78,68	0,00	78,68	602,20	596,30

Bei genauer Betrachtung des Phasendiagramms (Abbildung 2), lässt sich das Stoffgemisch aus NaCl und LiCl weder den eutektischen noch den in beiden Phasen vollständig misch-

baren Systemen eindeutig zuordnen.

Im Bereich $0 < x < 0,6$ zeichnet sich das Verhalten eines Systems mit vollständiger Mischbarkeit ab: Solidus und Liquidus sind gebogen und für jede Zusammensetzung gibt es einen Schmelzbereich. Wären die beiden Stoffe jedoch in beiden Phasen vollständig mischbar, müsste dieses Verhalten im gesamten Bereich $0 < x < 1$ zu beobachten sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr scheint es im Bereich $0,6 < x < 0,8$ einen eutektischen Punkt zu geben, da Solidus und Liquidus hier im Rahmen der Messgenauigkeit direkt aufeinander liegen. Ein weiteres Indiz für ein eutektisches Verhalten ist der horizontale Verlauf der Soliduslinie zwischen $0,3 < x < 0,8$.

4 Schlussfolgerungen

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass LiCl und NaCl für geringe Stoffmengenanteile jeweils einer Komponenten in beiden Phasen mischbar sind, während das Stoffgemisch das Verhalten eines Eutektikums aufweist, wenn die Stoffmengenanteile der beiden Chloride sich in ähnlicher Größenordnung befinden.

Literatur

- [1] Klimm, Detlef. *Skript zum F-Praktikumsversuch: Differentialthermoanalyse*. Humboldt-Universität zu Berlin und Leibniz-Institut für Kristallzüchtung, Berlin, April 2013.
- [2] Winter, Mark. *WebElements: the periodic table on the WWW*. Online verfügbar unter <http://www.webelements.com/>, abgerufen am 28. Juli 2014.

A Anhang

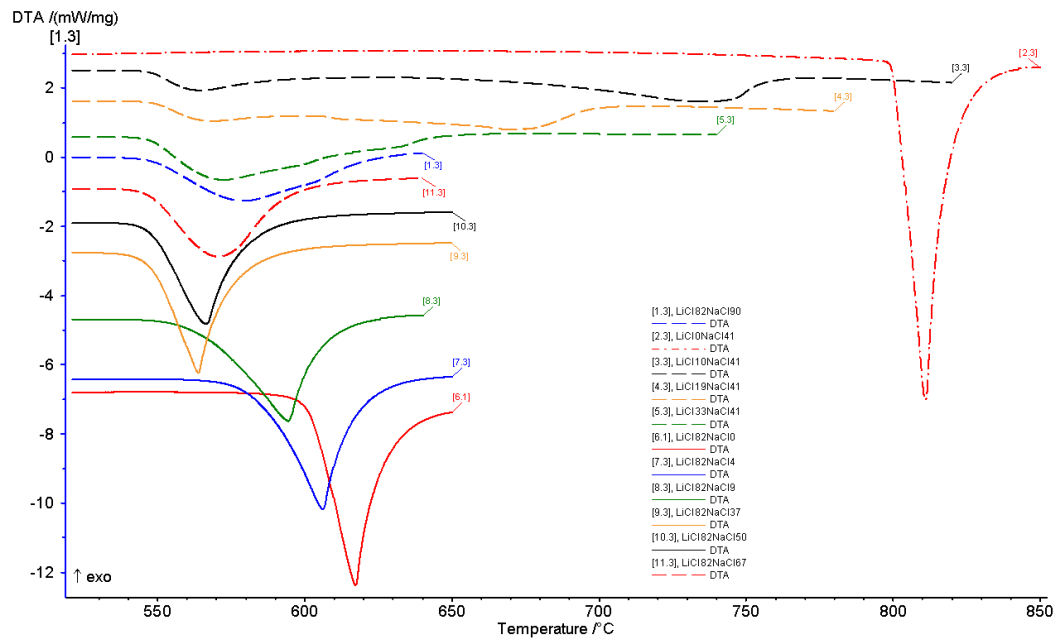


Abbildung 3: Übersicht aller Heizkurven mit ungefähren Angaben zur Zusammensetzung der Probe. Die Kurven wurden zur besseren Darstellung begradigt und sind so sortiert, dass die oberste Kurve das Gemisch mit $x = 0$ und die unterste Kurve das Gemisch mit $x = 1$ beschreibt.

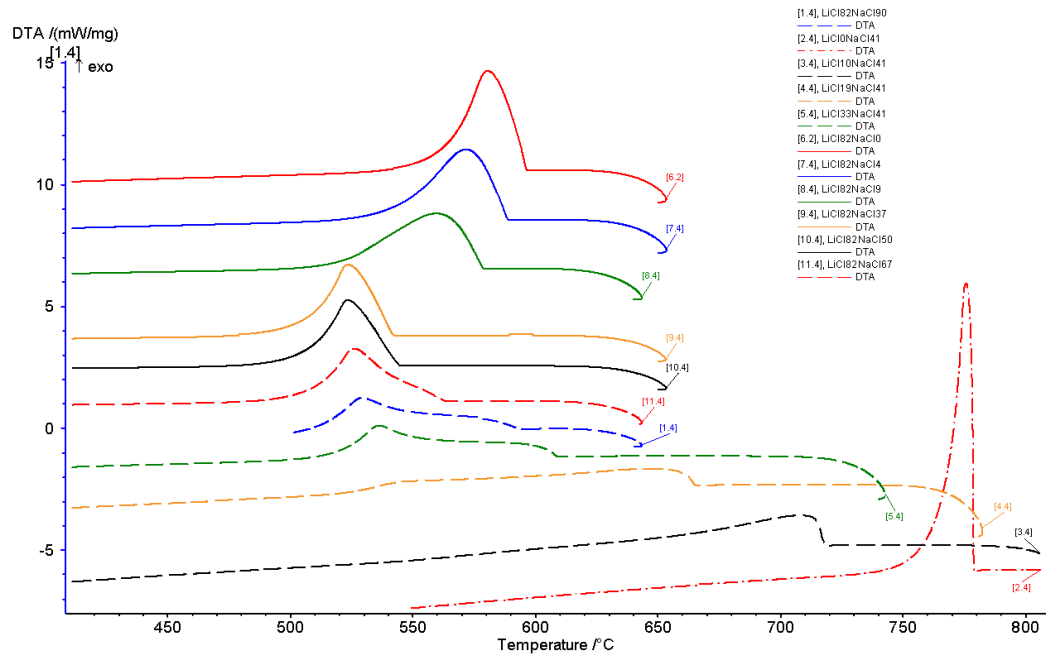


Abbildung 4: Übersicht aller Kühlkurven mit ungefähren Angaben zur Zusammensetzung der Probe. Die Kurven wurden zur besseren Darstellung begradigt und sind so sortiert, dass die oberste Kurve das Gemisch mit $x = 1$ und die unterste Kurve das Gemisch mit $x = 0$ beschreibt.