

2.1. bis 2.3.: Phasendiagramme und Thermoanalyse

2. Reaktionen und Synthesen von Festkörpern



Caroline Röhr

Vorlesung: Festkörper-Chemie, SS 2022

1. **Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen** ✓
 - 1.1. Idealkristalle ✓
 - 1.2. Realkristalle ✓
 - 1.3. Amorphe Festkörper ✓
2. **Reaktionen und Synthesen von Festkörpern**
 - 2.1. Thermodynamische Grundlagen, Phasenumwandlungen (Einstoff-S.) ➡
 - 2.2. Phasendiagramme (Mehrstoff-Systeme) ➡
 - 2.3. Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG) ➡
 - 2.4. Reaktionen/Synthesen von Festkörpern
 - 2.5. Einkristallzüchtung
 - 2.6. Spezielle Verfahren
3. **Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Polarisierungseffekte (statischer Response)
 - 3.3. Transporteffekte (dynamischer Response)
 - 3.4. Optische Eigenschaften

- ▶ Lehrbücher der Physikalischen Chemie (Wdh.)
- ▶ A. R. West: Solid state chemistry and it's application, 2. Aufl., Wiley, 2014 (Kap. 6.4. und 7)
- ▶ R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley, 2021 (Kap. 6.2. bis 6.6.)
- ▶ D. R. Askeland, W. Wright: Science and engineering of materials, 7. Aufl., Cengage Learning, 2021 (Kap. 10)
- ▶ Literatur und Links zur Thermoanalyse s.u.

① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

① Thermodynamische Klassifizierung

② Strukturelle Klassifizierung

③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

④ Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

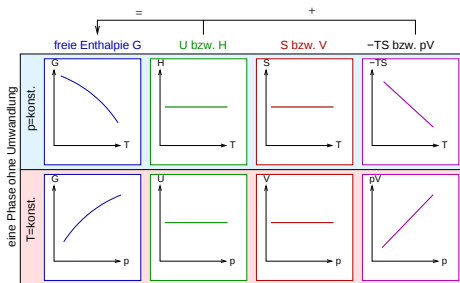
Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

⑤ Zusammenfassung, Literatur

- ▶ **Phase:** homogenes Stoffsystem in einem Zustand, der durch bestimmte thermodynamische Zustandsvariable gekennzeichnet ist.
- ▶ **unabhängige (intensive) Zustandsvariable**
 - Temperatur T
 - Druck p
 - Zusammensetzung x (bei Mehrstoffsystemen)
 - elektrische/magnetische Felder
- ▶ andere **Zustandsgrößen:**
 - G, U, H, S, V etc. sind Funktionen der o.g. Variablen: $f(T, p, \dots)$
- ▶ innerhalb einer Phase: keine/nur kontinuierliche Eigenschaftsänderungen:

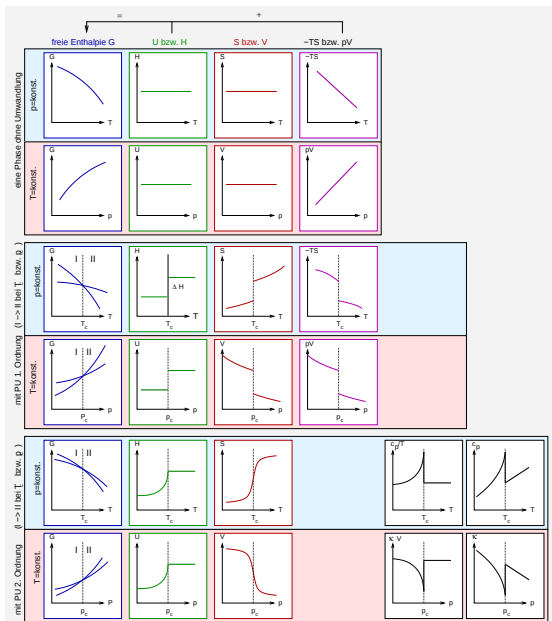


Thermodynamische Begriffe (Wdh. PC-I/II)

Phasenumwandlung: Änderungen einer der unabhängigen Zustandsvariablen (T , p etc.) führen zu Unstetigkeiten in mindestens einer Zustandsfunktion.

weitere Begriffe:

- Polymorphie: Verbindung existiert in mehreren festen Zustandsformen (z.B. SiO_2)
- Allotropie: Polymorphie bei Elementen (z.B. C)



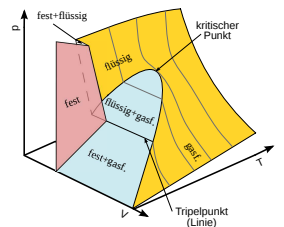
Phasenregel (Wdh. PC)

- ▶ Phasenzusammenhänge allgemein beschrieben durch
- ▶ GIBBS'sche¹ Phasenregel: $F + P = C + 2$
- ▶
 - Phase P : mikroskopisch homogen
 - Freiheit F : intensive² Zustandsvariable, die ohne Änderung des Systems variiert werden können
 - Komponente C : einheitliche Stoffe, die zur Beschreibung der Zusammensetzung jeder Phase im System notwendig sind

- ▶ Einkomponentensysteme: $C = 1 \mapsto F + P = 3$
 - $\mapsto$ einphasig: p und T variabel (bivariant, Flächen)
 - $\mapsto$ zweiphasig: p oder T variabel (monovariant, Linien)
 - $\mapsto$ dreiphasig: keine Freiheiten (Tripelpunkt, invariant)Darstellung: p - T -Diagramme

- ▶ Zweikomponentensysteme: $C = 2 \mapsto F + P = 4$
 - $\mapsto$ einphasig: p , T und x variabelDarstellung: i.A. 2D: T - x - oder p - x -Diagramme

- ▶ Dreikomponentensysteme: $C = 3 \mapsto F + P = 5$
 - $\mapsto$ i.A. Dreiecksdiagramme T - $x/y/z$



pVT -Diagramm (z.B. von H_2O)

¹: Josiah Willard Gibbs (1839-1903); ²: von der Stoffmenge unabhängig

① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

① Thermodynamische Klassifizierung

② Strukturelle Klassifizierung

③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

④ Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

⑤ Zusammenfassung, Literatur

- ① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)
- ② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - Grundlagen, Klassifizierung
 - ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
 - Strukturchemische 'Regeln'
- ③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - $T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
 - Drei- und mehrkomponentige Systeme
- ④ Thermische Analyse
 - Übersicht der Methoden
 - Apparatives, Experimentelles
 - TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
 - DTA/TG-Kopplung
- ⑤ Zusammenfassung, Literatur

- ▶ Phasenumwandlung (PU) einer einzigen Komponente $\mapsto$ einfachste Form einer chemischen Reaktion
- ▶ grundlegend
- ▶ aber z.T. auch für Anwendungen/FK-Synthesen relevant
z.B. Auswahl von Kristallzüchtungsverfahren:
 - Diamantherstellung
 - Phasenumwandlungen bei der Stahlherstellung und -härtung (Martensit-PU)
 - Quarz-Züchtung (Piezoelektrika)
 - Phasenumwandlungen bei Perowskiten (Dielektrika)
 - ...
- ▶ Messungen:
 - für T -Abhängigkeit: TA/DTA/DSC-Methoden (s.u.)
 - vollständige $p - T$ -Phasen- (und Struktur-) Bestimmungen: in Diamantstempelzellen

Klassifizierung von Phasenumwandlungen, jeweils p - oder T -induziert

① **thermodynamisch:**¹

- ▶ 1. Ordnung
- ▶ 2. Ordnung
- ▶ ... höhere Ordnungen

② **strukturell:**

- ▶ nach BUEGER²: displaziv – rekonstruktiv
- ▶ nach UBBELOHDE³: kontinuierlich – diskontinuierlich

③ **kinetisch:**

- ▶ schnell
- ▶ langsam

¹: nach EHRENFEST; ² MARTIN JULIAN BUEGER (1903-1986); ³ ALFRED UBBELOHDE (1907-1988) ▶

① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

① Thermodynamische Klassifizierung

② Strukturelle Klassifizierung

③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

④ Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

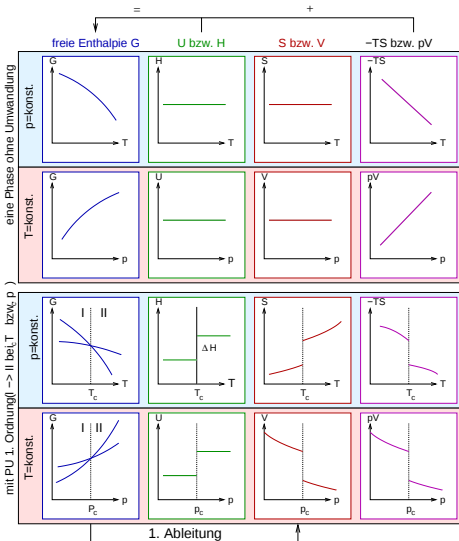
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

⑤ Zusammenfassung, Literatur

① Thermodynamische Klassifizierung: PU 1. Ordnung

Phasenumwandlung 1. Ordnung (diskontinuierlich)



- 'Knick' im Verlauf $G \propto p$ bzw. T
- Änderung der Steigung von G
- wegen $\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S^1$ zwei Arten (nach Induktion):

T-induz.

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_p = -S$$

Änderung von $T \mapsto$ Sprung in S
wegen $T\Delta S = \Delta H$ verbunden mit
Umwandlungswärme ΔH
Messung: TA, DTA, DSC

p-induz.

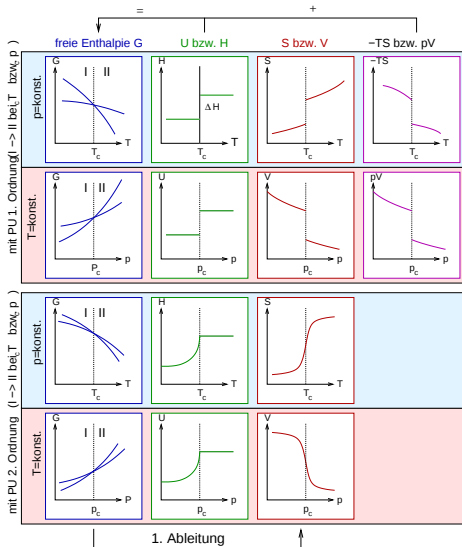
$$\left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_T = V$$

Änderung von $p \mapsto$ Sprung in V
Messung: Dilatometrie, Pulver-
Diffraktometrie

¹: $H := U + pV$

① Thermodynamische Klassifizierung: PU 2. Ordnung

Phasenumwandlung 2. Ordnung (kontinuierlich)



- ▶ kein 'Knick' in $G \propto p$ bzw. T bei T_c bzw. p_c
- ▶ $\mapsto$ 1. Ableitung von G nach p, T ohne Diskontinuität
- ▶ $\mapsto$ keine S - und V -Sprünge, keine Umwandlungsenthalpie
- ▶ aber: Diskontinuitäten in den 2. Ableitungen von $G \downarrow$

① Thermodynamische Klassifizierung: PU 2. Ordnung

T-induziert

$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta T^2} \right)_p = -\frac{c_p}{T}$$

Änderung von $T \mapsto$ Änderung von c_p

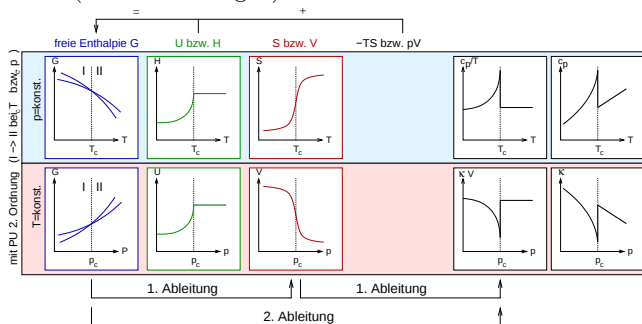
Messung: kalorimetrische c_p -Messung

DTA: Baselinedrift (λ -Umwandlungen)

p-induziert

$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta p^2} \right)_T = \left(\frac{\delta V}{\delta p} \right)_T = V \kappa_T$$

Änderung von $p \mapsto$ Änderung der isothermen Kompressibilität κ



① Thermodynamische Klassifizierung

- ▶ wegen Meßbarkeit z.B. von sehr kleinem ΔH oft keine eindeutige Zuordnung
- ▶ prinzipiell noch höhere Ordnungen n mit entsprechenden Ableitungen von G nach T oder p
- ▶ Theoretische Beschreibung: LANDAU-Theorie
 - Einführung eines 'Ordnungsparameters'
 - (s. Literaturverzeichnis)

① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

① Thermodynamische Klassifizierung

② Strukturelle Klassifizierung

③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

④ Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

⑤ Zusammenfassung, Literatur

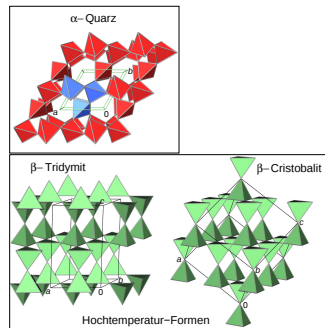
② Strukturelle Klassifizierung (nach BUEGER)

- Einteilung nach atomaren Prozessen bei der Phasenumwandlung
- **BUEGER-Klassifizierung:**

Grundtyp	atomare Prozesse	Geschwindigkeit	Beispiel
PU mit Änderung in der 1. Koordinationssphäre	Rekonstruktion (a)	langsam	Diamant $\rightarrow$ Graphit
	Dehnung (dilational) (c)	schnell	NaCl $\rightarrow$ CsCl
PU mit Änderung in der 2. Koordinationssphäre	Rekonstruktion (a)	langsam	Quarz $\rightarrow$ Cristobalit
	Verschiebung (displaziv) (b)	schnell	α -Quarz $\rightarrow$ β -Quarz
Ordnungs-Unordnungs- übergänge (d)	Substitution	langsam	α -LiFeO ₂ $\rightarrow$ β -LiFeO ₂
	Umorientierung	schnell	ferro- $\rightarrow$ para-el. NH ₄ H ₂ PO ₄
	Rotation	schnell	LiPF ₆ etc.
PU mit Änderung des Bindungstyps (e)		langsam	α -Sn $\rightarrow$ β -Sn

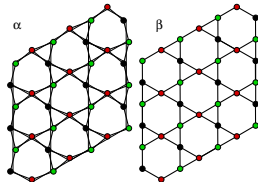
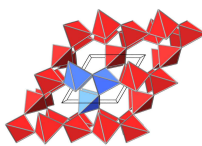
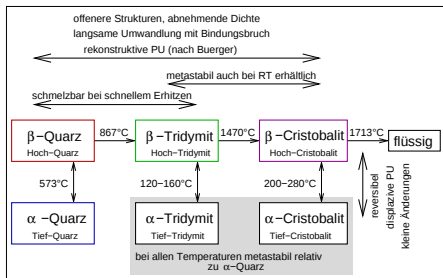
a) rekonstruktive Phasenumwandlungen

- ▶ Änderungen in 1. oder 2. Koordinationssphäre
- ▶ Bindungen werden gebrochen und neu geknüpft
- ▶ **Beispiele:**
 - Diamant $\mapsto$ Graphit (1. Koordinationssphäre/CN)
 - Quarz $\mapsto$ Tridymit $\mapsto$ Cristobalit (2. Koordinationssphäre) $\Rightarrow$
- ▶ meist langsam
 - $\mapsto$ PU kinetisch gehemmt
 - $\mapsto$ metastabile Formen ewig existent (Diamant, Glas, Tridymit, ...)
- ▶ keine Strukturverwandtschaft/Symmetriebezug zwischen beiden Polymorphen
- ▶ Kristalle bleiben nicht als solche erhalten (nicht topotaktisch)

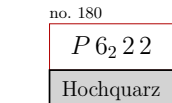


b) displazive Phasenumwandlungen

- ▶ nur leichte Atomverschiebungen, alle Bindungen bleiben erhalten
- ▶ Änderungen nur in der 2. Koordinationssphäre
- ▶ schnell, ohne oder mit geringer Aktivierungsenergie (Kinetik)
- ▶ meist topotaktisch (Einkristalle bleiben stabil erhalten)
- ▶ struktureller Bezug zwischen beiden (z.B. Gruppe/Untergruppe-Beziehung)
- ▶ meist LT-Form mit geringerer Symmetrie (Untergruppe der HT-Form)
- ▶ **Beispiel:** α -LT-Quarz ($P3_121$) $\mapsto$ β -HT-Quarz ($P6_222$) (VRML2) $\downarrow$



Beispiel: α -LT/ β -HT-Quarz: Symmetriestammbaum



$a=499.7$ pm
 $c=545.7$ pm
 (860 K)

t2

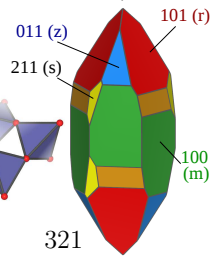
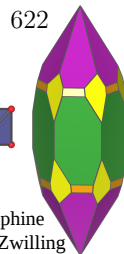
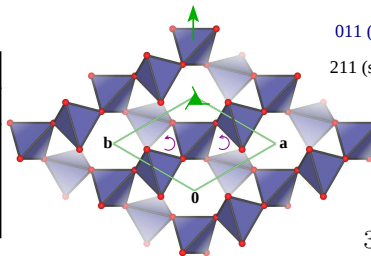
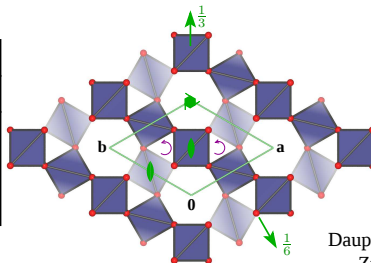
$0, 0, -\frac{1}{3}$



$a=476.5$ pm
 $c=529.6$ pm

Si:	3d	O:	6i
222	..2		
$\frac{1}{2}$	0.416		
0	0.208		
$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$		

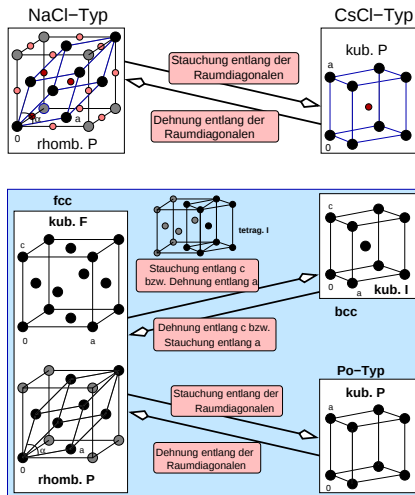
Si:	3b	O:	6c
.2	1		
0.470	0.414		
0	0.268		
$\frac{1}{6}$	0.286		



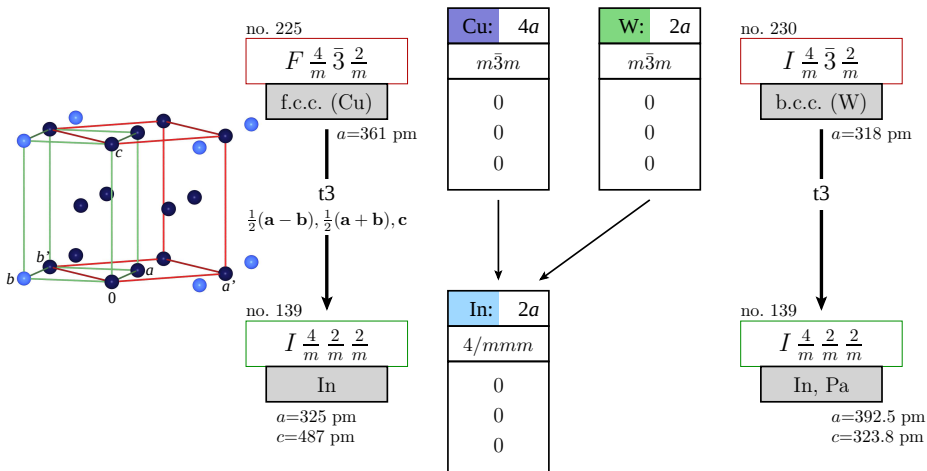
c) dilationale Phasenumwandlungen (Dehnung, Stauchung)

- ▶ Änderungen in der 1. Koordinationssphäre, bedingt durch schwache Verzerrungen ($\ll$ Gitterkonstante)
- ▶ schnell
- ▶ häufig bei Salzen und Metallen (ungerichtete WW)
- ▶ Beispiele:
 - $\text{CsCl} \rightarrow \text{NaCl}$
 - f.c.c. $\rightarrow$ b.c.c. (Martensit-Übergang)

(VRML2)



Beispiel: f.c.c. – In – b.c.c.: Symmetrie-Stammbaum



vgl. Martensit-Umwandlung

VRML-2 auf ruby und LOKAL

d) Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlungen

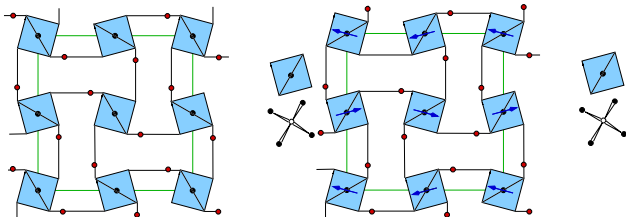
Umwandlung zwischen einem geordneten und einem ungeordneten Zustand
zwei verschiedene Varianten:

► PU durch Substitution

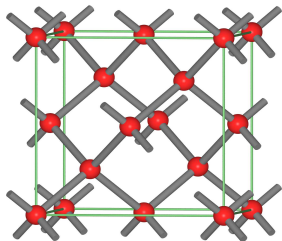
- langsam, da z.B. Wanderung über Zwischengitterplätze
- z.B.: LiFeO_2
HT: Li/Fe statistisch auf Na-Plätzen von NaCl
LT: Li und Fe geordnet, verdoppeltes Zellelement (Überstruktur)

► PU durch Umorientierung/Rotation von Baugruppen

- schnell
- z.B. KH_2PO_4 : ferro-elektrisch $\mapsto$ para-elektrisch (links, $\uparrow \perp$ Papierebene)
- z.B. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: antiferro-elektrisch $\mapsto$ para-elektrisch (rechts)

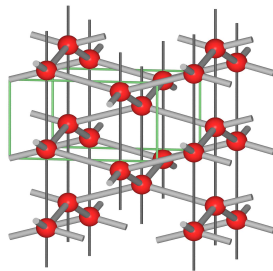


e) Phasenumwandlungen mit Änderungen des Bindungstyps: Bsp. Zinn



graues Sn ($< 13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$) VRML

- ▶ $\rho = 5.769\text{ gcm}^{-3}$, spröde
- ▶ Diamantstruktur (A4)
- ▶ $\text{CN} = 4$ ($d_{\text{Sn-Sn}} = 281\text{ pm}$)



metallisches/weißes Sn ($> 13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$) VRML

- ▶ $\rho = 7.285\text{ gcm}^{-3}$, duktil
- ▶ eigener Strukturtyp
- ▶ $\text{CN}_{\text{Sn}} = 4 + 2$

$$(d_{\text{Sn-Sn}} = 301.6\text{ (4}\times\text{)} + 317.5\text{ (2}\times\text{)}\text{ pm})$$

Nachteil der BUERGER-Klassifizierung:

oft keine eindeutige Einordnung möglich, da Bindungstyp oder Koordinationszahl nicht klar abgegrenzt (z.B. bei Legierungen)

① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

① Thermodynamische Klassifizierung

② Strukturelle Klassifizierung

③ **Kinetische Klassifizierung**

Strukturchemische 'Regeln'

③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

④ Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

⑤ Zusammenfassung, Literatur

③ Kinetische Klassifizierung

- ▶ langsam, im Extremfall: monotrop = irreversibel (starke Hysterese)
- ▶ schnell, enantiotrop = reversibel (keine Hysterese)

① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

① Thermodynamische Klassifizierung

② Strukturelle Klassifizierung

③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

④ Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

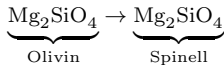
DTA/TG-Kopplung

⑤ Zusammenfassung, Literatur

Strukturchemische 'Regeln' I: *p*-induzierte Phasenumwandlungen

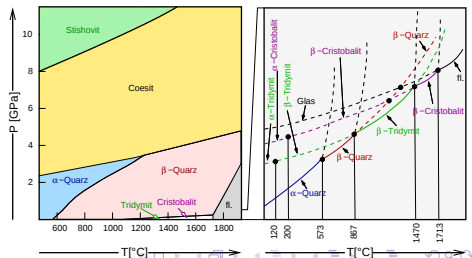
- ▶ pauschale Aussagen für Verhalten bei steigendem *p*
 - $\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$
 - bei PU ($T=\text{konst.}$) $\Delta G < 0 \mapsto \Delta V < 0 \mapsto \Delta S < 0$
 - *V* sinkt, *S* nimmt ab, 'Ordnungsgrad' steigt, CN steigt
- ▶ **Druck-Koordinations-Regel** (A. NEUHAUS)
 - steigender Druck *p* $\mapsto$ Erhöhung der CN
- ▶ **Druck-Abstands-Paradoxon** (W. KLEBER)
 - Wenn sich gemäß der vorstehenden Regel die Koordinationszahlen erhöhen, so vergrößern sich die interatomaren Abstände.
- ▶ **Beispiele:**

- geochemisch wichtig: Dichtesprünge in der Erdkruste in 400 km Tiefe:



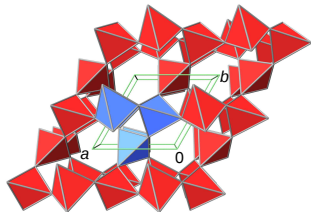
▶ SiO₂

- Quarz (CN_{Si}=4, *d*_{Si-O}=161 pm; $\rho=2.6 \text{ g/cm}^3$)
- Coesit (CN_{Si}=4, $\rho=2.91 \text{ g/cm}^3$)
- Stishovit (Rutil-Typ: CN_{Si}=6; *d*_{Si-O}=178 pm; $\rho=4.9 \text{ g/cm}^3$)

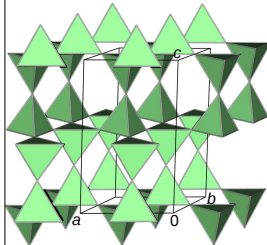


SiO₂: Hochdruck- und Hochtemperatur-Modifikationen

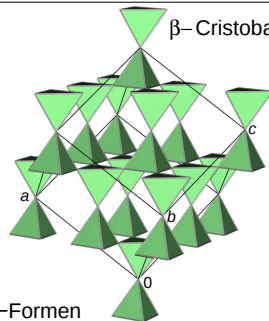
α -Quarz



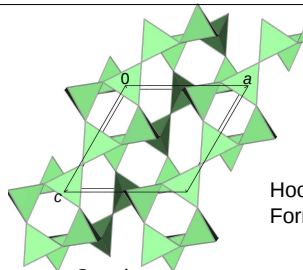
β -Tridymit



β -Cristobalit

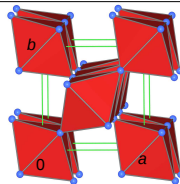


Hochtemperatur-Formen



Coesit

Hochdruck-
Formen



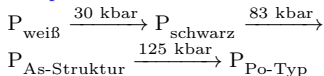
Stishovit (Rutil-Struktur)

Strukturchemische 'Regeln' I: p -induzierte Phasenumwandlungen

► Druck-Homologen-Regel

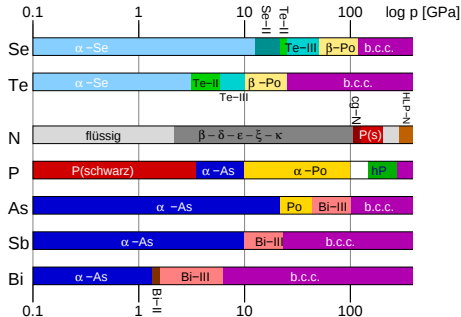
- Bei höheren Drücken nehmen Elemente oft die Struktur der höheren Homologen an.

• Beispiel:



► Auswirkung von p auf die elektronische Struktur

- i.A. Verbreiterung der Zustände (DOS, Banddispersion) $\mapsto$ metallischer Charakter mit steigendem p zunehmend
- aber auch Ausnahmen, vgl. PEIERLS-Übergänge



Druckmodifikationen der Chalkogene
und der Pentele

- ▶ wegen Vorzeichen in $\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$
- ▶ $\mapsto p$ -Erhöhung $\equiv T$ -Erniedrigung (und umgekehrt)
- ▶ pauschale Aussagen: mit steigendem T
 - $\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$
 - bei PU ($p=\text{konst.}$): $\Delta G < 0 \mapsto \Delta S > 0$
 - S wird größer $\mapsto$ 'Ordnungsgrad' kleiner $\mapsto$ CN reduziert
- ▶ Beispiele:
 - $\text{CsCl (CsCl-Typ, CN=8)} \xrightarrow{445^\circ\text{C}} \text{CsCl (NaCl-Typ, CN=6)}$
 - $\gamma\text{-Fe (f.c.c., CN=12)} \xrightarrow{1400^\circ\text{C}} \delta\text{-Fe (b.c.c., CN=8)}$

- ① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)
- ② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - Grundlagen, Klassifizierung
 - ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
 - Strukturchemische 'Regeln'
- ③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - $T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
 - Drei- und mehrkomponentige Systeme
- ④ Thermische Analyse
 - Übersicht der Methoden
 - Apparatives, Experimentelles
 - TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
 - DTA/TG-Kopplung
- ⑤ Zusammenfassung, Literatur

- ① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)
- ② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - Grundlagen, Klassifizierung
 - ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
 - Strukturchemische 'Regeln'
- ③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - $T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
 - Drei- und mehrkomponentige Systeme
- ④ Thermische Analyse
 - Übersicht der Methoden
 - Apparatives, Experimentelles
 - TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
 - DTA/TG-Kopplung
- ⑤ Zusammenfassung, Literatur

Phasenregel (Wdh. PC)

- GIBBS'sche Phasenregel:

$$F + P = C + 2$$

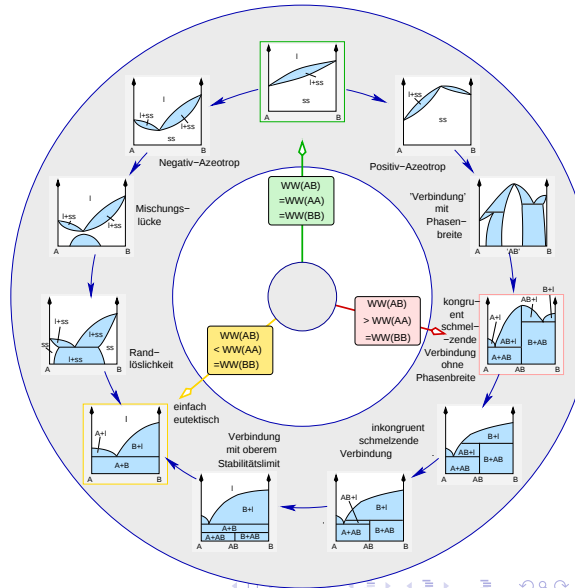
- für Zweikomponentensysteme: $F + P = 4$

- bzw. mit $p = \text{konst.}$

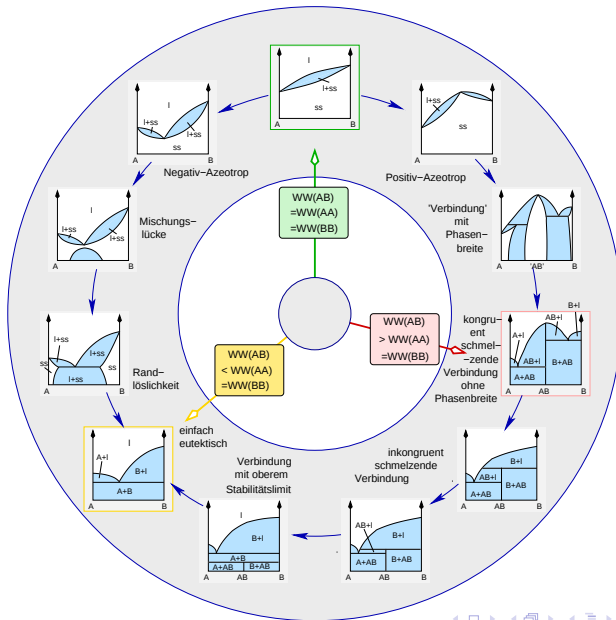
$$F + P = 3$$

- Graphische Darstellung:

- 1 Phase = 2 Freiheitsgrade (x und T) (weiße Bereiche)
- 2 Phasen = 1 Freiheitsgrad (x oder T) (blau = Zweiphasengebiete)
- 3 Phasen = 0 Freiheitsgrade (alle Schnittpunkte von Linien = invariant)



Zweikomponentige Phasendiagramme (T - x -Diagramme, p =konst.)



Zweikomponentige Phasendiagramme ($T - x$ -Diagramme, $p=\text{konst.}$)

- 3 Basissysteme, je nach Stärke der Wechselwirkung (WW) zwischen den Komponenten A und B

① $WW_{AA} = WW_{BB} = WW_{AB} \mapsto$ Mischkristallbildung z.B.

- Cu–Ni (Monel, Constantan)
- NiO–MgO
- Plagiokas/Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) + Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)
- KCl–RbCl

② $WW_{AB} > (WW_{AA} = WW_{BB}) \mapsto$ Verbindungsbildung, z.B.

- Phenol – Anilin (1:1 Addukt)
- Na–Cl

③ $WW_{AB} < (WW_{AA} = WW_{BB}) \mapsto$ einfach eutektisch (Eutektikale), z.B.

- KCl–AgCl
- Sb–Pb
- Si–Al
- MgCl_2 – ZnCl_2

- kompliziertere Diagramme liegen dazwischen: $\Downarrow$

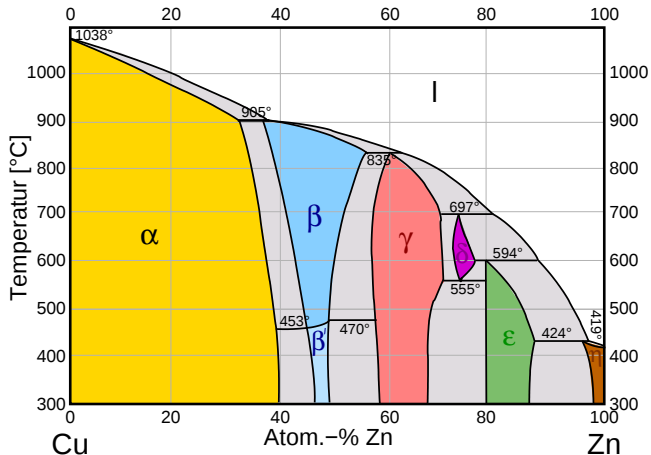
► kompliziertere Diagramme liegen dazwischen: $\Downarrow$

- ausgehend von ① nach rechts Positiv- nach links Negativ-Azeotrop
- von ① bis ③ (gegen Uhrzeigersinn)
 - Negativ-Azeotrop
 - Mischungslücke
 - Entmischung bis zur Randlöslichkeit
 - vollständige Entmischung, einfach eutektisch $\mapsto$ ③
- von ① bis ② (im Uhrzeigersinn)
 - Positiv-Azeotrop (erhöhter Schmelzpunkt)
 - Bildung einer Verbindung AB mit Phasenbreite
 - Verbindung AB scharf, ohne Phasenbreite
 - AB mit kongruentem Schmelzpunkt ②
- von ② nach ③ (unten herum)
 - WW_{AB} wieder abnehmend
 - Schmelzpunkt = Stabilität von AB abnehmend
 - inkongruent schmelzende Verbindung (Zersetzung vor Schmelzen) $\mapsto$ (Peritektikale)
 - weitere Abnahme der Zersetzungstemperatur $\mapsto$ Verbindung mit oberem Stabilitätslimit
 - WW_{AB} noch kleiner $\mapsto$ Verbindung AB nicht existent

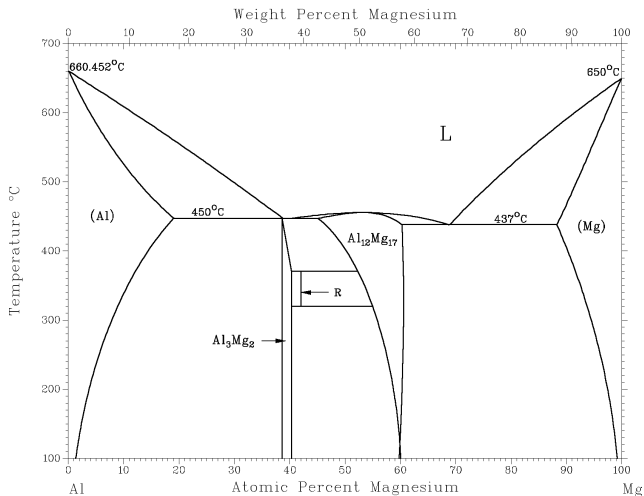
► Diagramme zusammensetzbar (Wahl anderer Komponenten) $\mapsto$ Bezug ② $\leftrightarrow$ ③ !

► viele viele Beispiele: www.crct.polymtl.ca/fact/pdweb.php

Beispiel I: Cu–Zn (Messing, $p=\text{konst.}$)

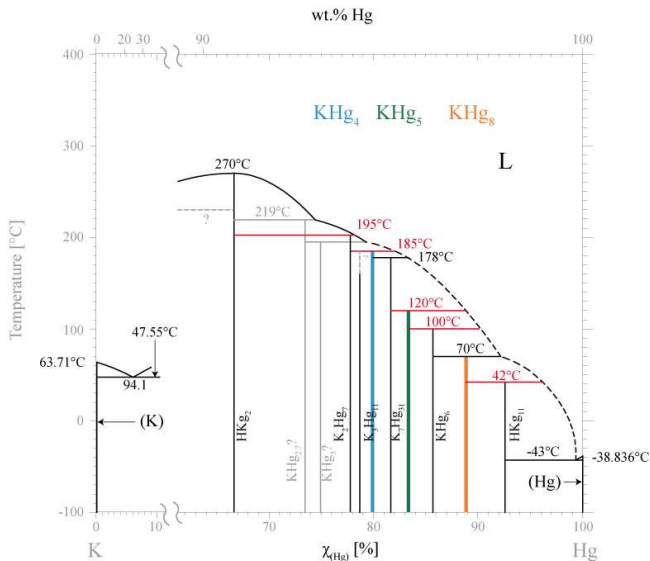


Beispiel II: Mg–Al (Leichtmetalle)



Quelle: Massalski

Beispiel III: K–Hg (eigene Küche)



① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

① Thermodynamische Klassifizierung

② Strukturelle Klassifizierung

③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

④ Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

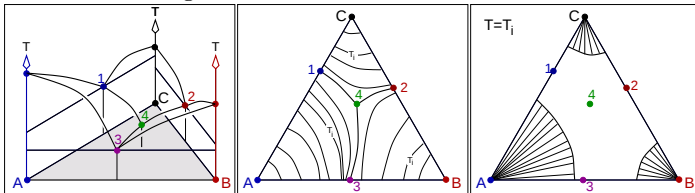
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

⑤ Zusammenfassung, Literatur

Drei- und mehrkomponentige Phasendiagramme ($p=\text{konst.}$)

- ▶ Gibbs'sche Phasenregel: $F + P = C + 2$
- ▶ für Dreikomponentensysteme mit $p=\text{konst.}$ $F + P = 4$
- ▶ Graphische Darstellung:



① 3D-Diagramme (Fo/An/Qz-Diagramm¹, lokal)

- 1 Phase = 3 Freiheitsgrade (x_1 , x_2 und T) (Volumina im 3D-Diagramm)
- 2 Phase = 2 Freiheitsgrade (x_1 , x_2 und T) (Flächen)
- 3 Phasen = 1 Freiheitsgrad (x oder T) (Linien)
- 4 Phasen = 0 Freiheitsgrade (alle Schnittpunkte von Linien = invariant)

② Liquidus-Fläche mit Hilfe von 'Höhenlinien' angedeutet

③ Isotherme Schnitte bei bestimmten Temperaturen

④ Isoplethen ($T - x$ -Schnitte zwischen 2 Randpunkten, z.B. Verbindungen)

⑤ 'Zero-Phase-Fraction' (ZPF) Linien; Schiel-Linien; ...

- ▶ viele viele Beispiele: www.crct.polymtl.ca/fact/pdweb.php

¹ von serc.carleton.edu (Forsterit: Mg_2SiO_4 ; Anorthit: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; Enstatit: MgSiO_3 ; Quarz: SiO_2)

- ① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)
- ② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - Grundlagen, Klassifizierung
 - ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
 - Strukturchemische 'Regeln'
- ③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - $T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
 - Drei- und mehrkomponentige Systeme
- ④ Thermische Analyse
 - Übersicht der Methoden
 - Apparatives, Experimentelles
 - TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
 - DTA/TG-Kopplung
- ⑤ Zusammenfassung, Literatur

- ① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)
- ② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - Grundlagen, Klassifizierung
 - ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
 - Strukturchemische 'Regeln'
- ③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - $T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
 - Drei- und mehrkomponentige Systeme
- ④ Thermische Analyse
 - Übersicht der Methoden
 - Apparatives, Experimentelles
 - TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
 - DTA/TG-Kopplung
- ⑤ Zusammenfassung, Literatur

Übersicht der thermischen Analysen

Einteilung der thermischen Analysenmethoden nach der Größe, die T -abhängig gemessen wird:

ΔH (Enthalpie), drei verschiedene Methoden:

- ① Thermoanalyse (TA) (nur T -Messung)
- ② Differentialthermoanalyse (DTA) (Messung von ΔT gegen Referenz)
- ③ Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) (echte Wärmemengenbestimmung)

Δm Thermogravimetrie (TG)

Δl Thermomechanische Analyse (TMA) (früher Dilatometrie)

$\Delta ?$ viele weitere Varianten: elektrische Eigenschaften, optische Eigenschaften.... usw
... usw ... als $f(T)$

Übersicht der thermischen Analysen

Einteilung der thermischen Analysenmethoden nach der Größe, die T -abhängig gemessen wird:

ΔH (Enthalpie), drei verschiedene Methoden:

- ① Thermoanalyse (TA) (nur T -Messung)
- ② Differentialthermoanalyse (DTA) (Messung von ΔT gegen Referenz)
- ③ Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) (echte Wärmemengenbestimmung)

Δm Thermogravimetrie (TG)

Δl Thermomechanische Analyse (TMA) (früher Dilatometrie)

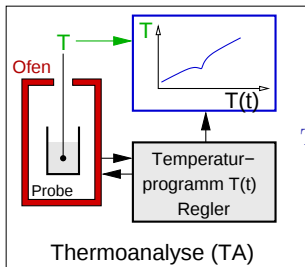
$\Delta ?$ viele weitere Varianten: elektrische Eigenschaften, optische Eigenschaften.... usw
... usw ... als $f(T)$

in der Festkörper/Material-Chemie wichtig:

ΔH Bestimmung von Phasendiagrammen (z.B. für Präparation wichtig);
Untersuchung von Phasenübergängen; Prüfen auf Probenreinheit

Δm Verfolgen von Zersetzungsreaktionen, Entwässerungen, ...

- ① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)
- ② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - Grundlagen, Klassifizierung
 - ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
 - Strukturchemische 'Regeln'
- ③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - $T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
 - Drei- und mehrkomponentige Systeme
- ④ Thermische Analyse
 - Übersicht der Methoden
 - Apparatives, Experimentelles**
 - DTA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
 - DTA/TG-Kopplung
- ⑤ Zusammenfassung, Literatur

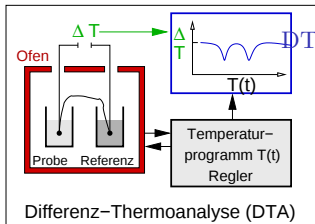


ALLE Gemeinsamkeiten aller thermoanalytischen Methoden

- Probe wird mit konstantem $\dot{T}$ -Gradienten aufgeheizt
- typische Werte: $\dot{T} = 1\text{-}50 \text{ K/min}$
- kleine Probenmenge: nur ca. 10-20 mg (wegen Wärmeübergang und T -Gradient)

TA Thermoanalyse

- Registrierung der Probentemperatur (Thermoelement)
 $T_P = f(t)$
- endothermer Effekt: T_P bleibt unter der Linie mit konstanter Steigung zurück
- ⊖ veraltet, nur ungenaue Bestimmung von T_E
- ⊕ apparativ einfach



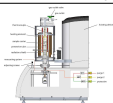
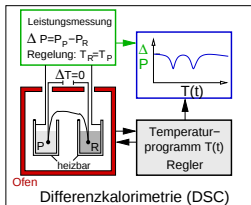
DTA STA, Fa. Netzsch¹

DTA Differential-Thermoanalyse

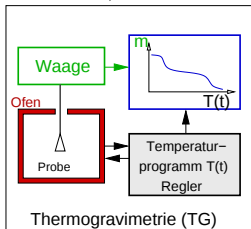
- zwei Tiegel: Probe (P) und Referenz (R)
- Referenz R: keine Effekte im T -Bereich
- P und R: etwa gleiches c_p
- Aufheizen von P und R mit einheitlichem konstanten Gradienten
wichtig: absolut symmetrischer Geräte-Aufbau
- Messung: $\Delta T = f(t)$
- endothermer Effekt: Referenz hat höhere T
d.h. endo-Signal: $\Delta T = T_P - T_R < 0$
- Auswertung: i.A. Peak-'Onset'
(korrekter: Peak-Beginn, aber nur ungenau bestimmbar)
- Wärmemenge ΔH wird i.A. nicht bestimmt $\mapsto$ genaue Probenmenge irrelevant
- bekannte Probenmenge $\mapsto \Delta H$ aus Peakfläche abschätzbar
- kommerzielle Geräte für T von -150 bis $2000\text{ }^\circ\text{C}$
- verschiedene Tiegel-Bauformen und -Materialien
- (Katalog¹, lokal)

¹ www.netzsch-thermal-analysis.com/de/

Experimentelles III (③ DSC und ④ TG)



DSC, Fa. Netzsch



DSC Differential-Scanning-Calorimetry

- Aufbau ähnlich DTA, aber
- genaue Bestimmung von ΔH
- P- und R-Tiegel heizbar
- R bzw. P werden so geheizt, dass $\Delta T = 0$
- Messung: Differenz der Heizleistungen P und R
 $\Delta P = f(t)$
- genaue Einwaage wichtig

TG Thermogravimetrie (auch TGA)

- Massebestimmung/Wägung während des Aufheizens:
 $m = f(t)$
- i.A. kombiniert mit DTA (DTA/TG)
- auch Kombinationen mit MS etc.

- ① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)
- ② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - Grundlagen, Klassifizierung
 - ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
 - Strukturchemische 'Regeln'
- ③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - $T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
 - Drei- und mehrkomponentige Systeme
- ④ Thermische Analyse
 - Übersicht der Methoden
 - Apparatives, Experimentelles
 - TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
 - DTA/TG-Kopplung
- ⑤ Zusammenfassung, Literatur

Vorgänge/Effekte beim **Aufwärmen** von Stoffen/Stoffmischungen

- ▶ Schmelzen, Erstarren, Zersetzung, Phasenumwandlung, Reaktion, ...
- ▶ grundsätzliche Unterscheidung in:

- ① endotherme Effekte

- TA T_P bleibt hinter eingestellter T zurück

- DTA T der Referenz ist höher als die der Probe

- DSC Probe muss geheizt werden

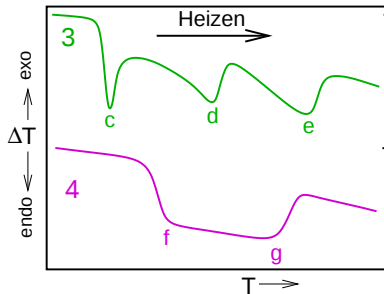
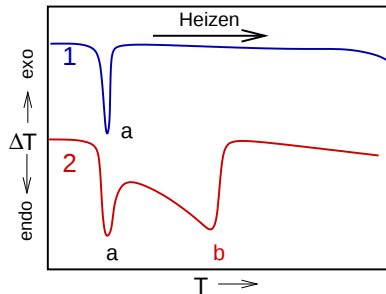
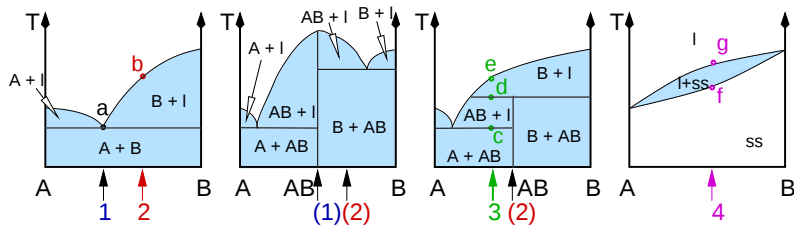
- ② exotherme Effekte (alles umgekehrt)

Reaktion/Transformation	Effekt beim Aufheizen
Phasentransformation 1. Ordnung	endo
Phasenübergang höherer Ordnung	Schritt in der Basislinie
Schmelzen, Verdampfen	endo
metastabil → stabil	exo
Zersetzungsreaktion	endo oder exo
l-s- oder s-s-Reaktion	endo oder exo
Polymerisation, Chemisorption	exo

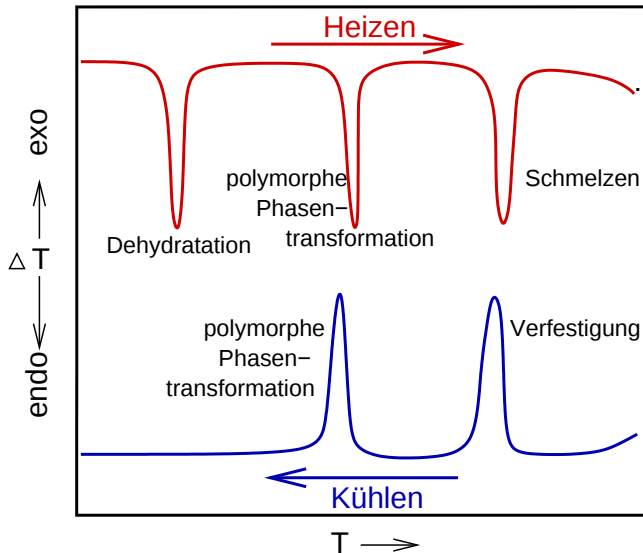
- ▶ alle Vorgänge/Effekte beim **Abkühlen** jeweils umgekehrt
- ▶ irreversible Effekte fehlen beim Abkühlen z.B. Zersetzung, PU metastabil $\mapsto$ stabil
- ▶ Hysteresis: Effekte kommen beim Abkühlen 'später'

Bestimmung von Phasendiagrammen mittels DTA

- für die typischen Formen von Phasendiagrammen:

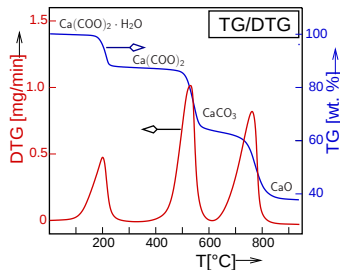
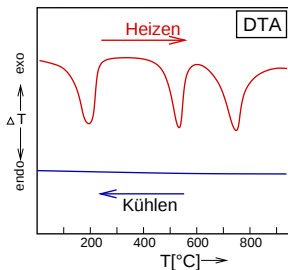


Beispiel II: DTA einer wasserhaltigen Substanz



- ① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)
- ② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - Grundlagen, Klassifizierung
 - ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
 - Strukturchemische 'Regeln'
- ③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - $T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
 - Drei- und mehrkomponentige Systeme
- ④ Thermische Analyse
 - Übersicht der Methoden
 - Apparatives, Experimentelles
 - TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
 - DTA/TG-Kopplung
- ⑤ Zusammenfassung, Literatur

- ▶ Bestimmung von Δm und ΔT als $f(t)$
- ▶ aber: T_{Anfang} und T_{Ende} hängen ab von:
 - Heizrate
 - Partikelgröße
 - Atmosphäre über der Probe
 - z.B. CO_2 -Abgabe von CaCO_3 (Kalkbrennen!)
 - Vakuum: 500 °C
 - Luft: 650 °C
 - CO_2 -Atmosphäre: > 900 °C
- ▶ Beispiel: DTA- und TG/DTG-Kurven von Calciumoxalat, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



- ① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)
- ② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - Grundlagen, Klassifizierung
 - ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
 - Strukturchemische 'Regeln'
- ③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - $T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
 - Drei- und mehrkomponentige Systeme
- ④ Thermische Analyse
 - Übersicht der Methoden
 - Apparatives, Experimentelles
 - TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
 - DTA/TG-Kopplung
- ⑤ Zusammenfassung, Literatur

► Phasendiagramme

- Thermodynamik, Phasenregel $\mapsto$ Gleichgewichtsdiagramme
- Klassifizierung von Phasenumwandlungen
- in FK/Materialchemie vor allem $T - x$ -Diagramme
- 1-, 2- und Mehr-Komponenten

► DTA/DSC/TG: wichtige Methodengruppe

- für Synthesen, Kristallzüchtung, Reinigung, Materialprozessierung und -Anwendung
- Bestimmung von Phasenstabilitäten
- Bestimmung kompletter Phasendiagramme

► Spezielle Bücher, Artikel, Skripte

- P. J. Haines: Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems, Springer, 2012.
- P. Gabbott (Ed.): Principles and Applications of Thermal Analysis, Blackwell Publishing, 2008.
- S. Gaisford, V. Kett, P. Haines (Ed.): Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, 2nd Edition, Royal Society of Chemistry, 2016.
- R. Schmid-Fetzer: Phase Diagrams: The Beginning of Wisdom; *J. Phase Equilibria and Diffusion*, **35(6)**, 735-760 (2014). ([lokal](#))
- W. Dieterich: Theorie der Phasenübergänge, Skript Univ. Konstanz (2000).

► Sammlungen/Datenbanken von Phasendiagrammen

► Programme zum Berechnen von Phasendiagrammen

► Web-Seiten der Gerätehersteller

- ▶ Grundlagen
- ▶ Spezielle Bücher, Artikel, Skripte
- ▶ Sammlungen/Datenbanken von Phasendiagrammen
 - Phase Diagram Web www.crct.polymtl.ca/fact/pdweb.php
(freie Sammlung sehr vieler binärer und ternärer Phasendiagramme, nach Verbindungsklassen geordnet)
 - T. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian: Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, ASM International, 1990 (Bücher und Datenbank)
www.asminternational.org.
 - ACerS–NIST: Phase Equilibria Diagrams, Vers. 4.2. www.nist.gov
- ▶ Programme zum Berechnen von Phasendiagrammen
 - CALPHAD www.calphad.org
- ▶ Web-Seiten der Gerätehersteller
 - Fa. Netzsch www.netzsch-thermal-analysis.com/de/
 - Fa. Linseis www.linseis.com