

## 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

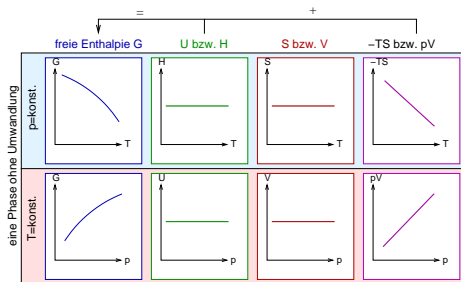
Apparatives, Experimentelles

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:

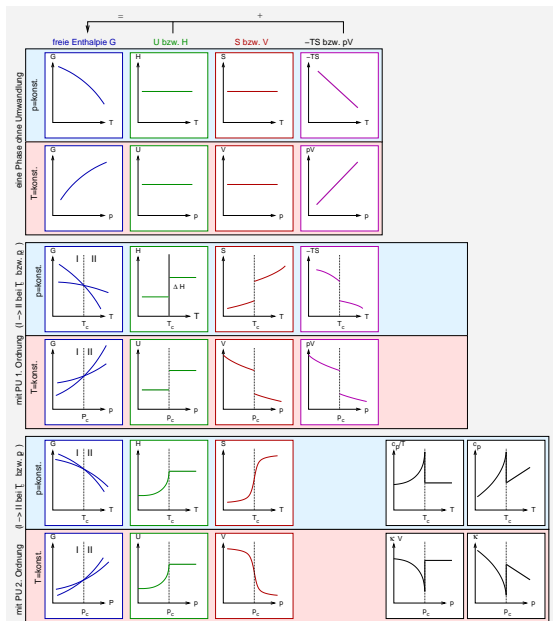


# Thermodynamische Begriffe (Wdh. PC-I/II)

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

**weitere Begriff:**

- ▶ **Polymorphie:** Verbindung existiert in mehreren festen Zustandsformen (z.B.  $\text{SiO}_2$ )
- ▶ **Allotropie:** Polymorphie bei Elementen (z.B. C)



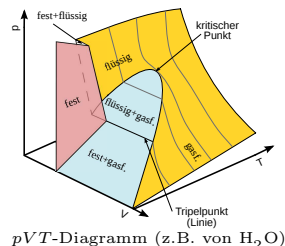
# Phasenregel (Wdh. PC)

- ▶ Phasenzusammenhänge allgemein beschrieben durch
- ▶ GIBBS'sche<sup>1</sup> Phasenregel:  $F + P = C + 2$
- ▶
  - Phase  $P$ : mikroskopisch homogen
  - Freiheit  $F$ : intensive<sup>2</sup> 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  $T$ - $x/y/z$



<sup>1</sup>: Josiah Willard Gibbs (1839-1903); <sup>2</sup>: 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:**<sup>1</sup>

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

② **strukturell:**

- ▶ nach BUERGER<sup>2</sup>: displaziv – rekonstruktiv
- ▶ nach UBBELOHDE<sup>3</sup>: kontinuierlich – diskontinuierlich

③ **kinetisch:**

- ▶ schnell
- ▶ langsam

---

<sup>1</sup>: nach EHRENFEST; <sup>2</sup> MARTIN JULIAN BUERGER (1903-1986); <sup>3</sup> 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

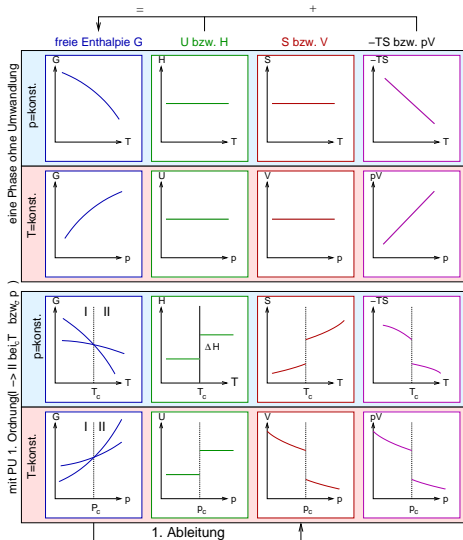
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

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  $\Delta H$   
**Messung:** TA, DTA, DSC

*p*-induz.

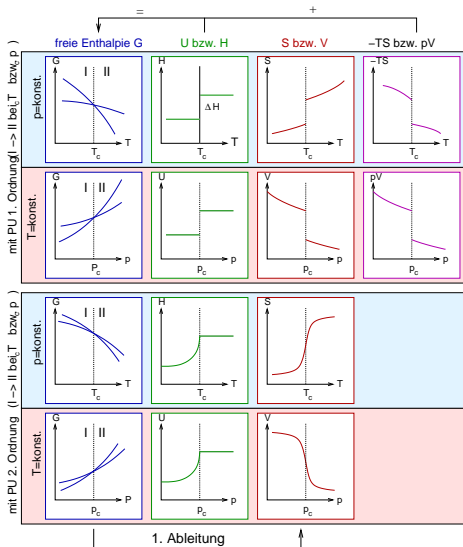
$$\left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_T = V$$

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

<sup>1</sup>:  $H := U + pV$

# 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

*p*-induziert

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

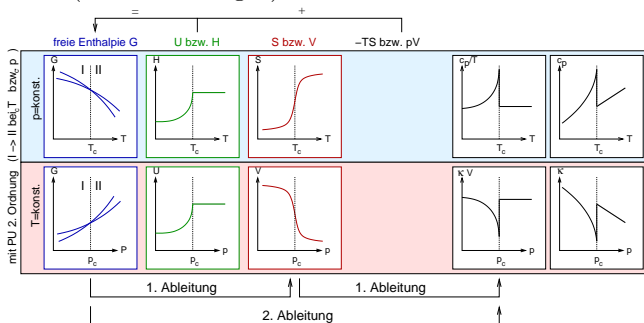
$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta p^2}\right)_T = \left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_T = V\kappa_T$$

Änderung von *T*  $\mapsto$  Änderung von *c<sub>p</sub>*

Änderung von *p*  $\mapsto$  Änderung der isothermen Kompressibilität  $\kappa$

Messung: kalorimetrische *c<sub>p</sub>*-Messung

DTA: Baselinedrift ( $\lambda$ -Umwandlungen)



## ① Thermodynamische Klassifizierung

- ▶ wegen Meßbarkeit z.B. von sehr kleinem  $\Delta H$  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

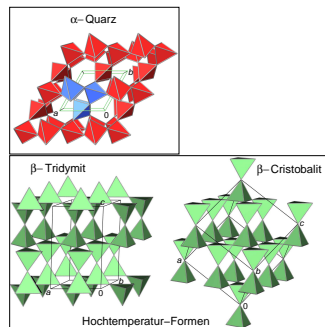
## ② Strukturelle Klassifizierung (nach BUERGER)

- ▶ Einteilung nach atomaren Prozessen bei der Phasenumwandlung
- ▶ **BUERGER-Klassifizierung:**

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

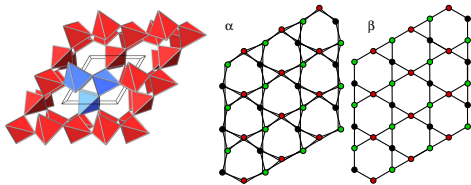
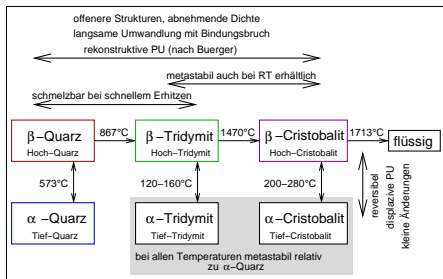
## a) rekonstruktive Phasenumwandlungen

- ▶ 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)

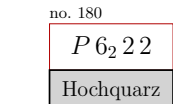


## b) displazive Phasenumwandlungen

- ▶ 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:**  $\alpha$ -LT-Quarz ( $P3_121$ )  $\mapsto$   $\beta$ -HT-Quarz ( $P6_222$ ) (VRML2)  $\downarrow$



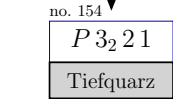
# Beispiel: $\alpha$ -LT/ $\beta$ -HT-Quarz: Symmetriestammbaum



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

t2

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

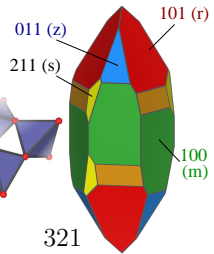
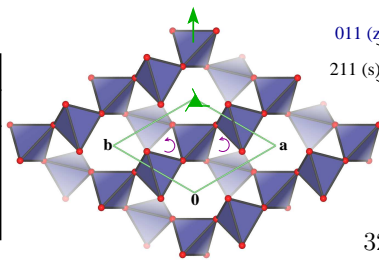
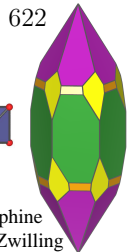
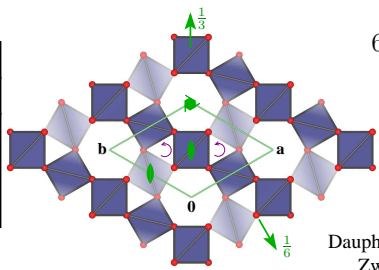


$a=476.5$  pm  
 $c=529.6$  pm

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

$x, y, z - \frac{1}{3}$

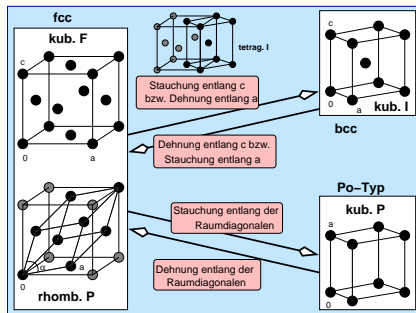
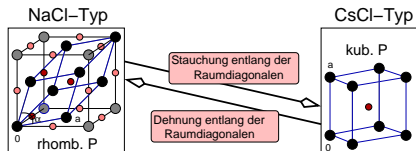
Si: 3b	O: 6c
.2	1
0.470	0.414
0	0.268
$\frac{1}{6}$	0.286



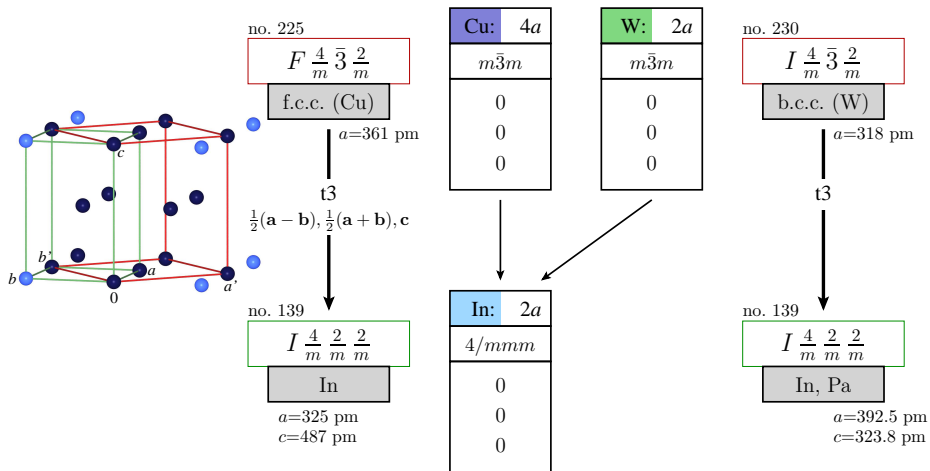
## c) dilatiale Phasenumwandlungen (Dehnung, Stauchung)

- ▶ Änderungen in der 1. Koordinationssphäre, bedingt durch schwache Verzerrungen ( $\ll$  Gitterkonstante)
- ▶ schnell
- ▶ häufig bei Salzen und Metallen (ungerichtete WW)
- ▶ Beispiele:
  - CsCl  $\rightarrow$  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

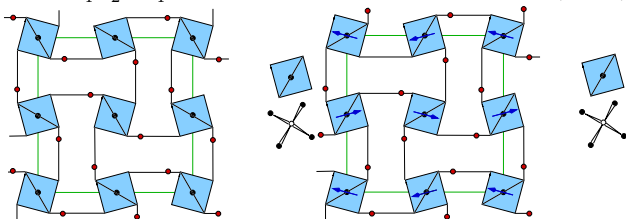
Umwandlung zwischen einem geordneten und einem ungeordneten Zustand  
zwei verschiedene Varianten:

### ► PU durch Substitution

- langsam, da z.B. Wanderung über Zwischengitterplätze
- z.B.:  $\text{LiFeO}_2$   
HT: Li/Fe statistisch auf Na-Plätzen von NaCl  
LT: Li und Fe geordnet, verdoppeltes Zellelvolumen (Überstruktur)

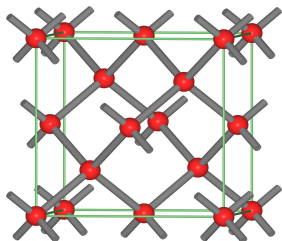
### ► PU durch Umorientierung/Rotation von Baugruppen

- schnell
- z.B.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : 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)



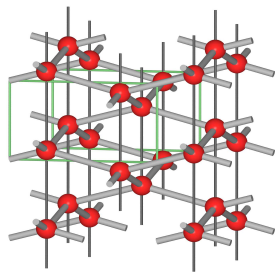


## e) Phasenumwandlungen mit Änderungen des Bindungstyps: Bsp. Zinn



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

### 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)

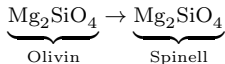
- steigender Druck  $p \mapsto$  Erhöhung der CN

▶ **Druck-Abstands-Paradoxon** (W. KLEBER)

- Wenn sich gemäß der vorstehenden Regel die Koordinationszahlen erhöhen, so vergrößern sich die interatomaren Abstände.

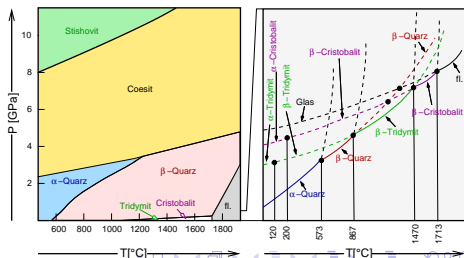
▶ **Beispiele:**

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

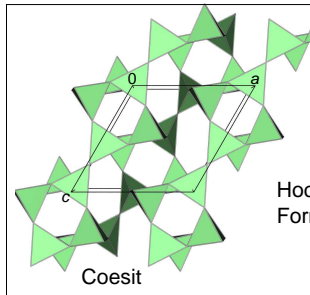
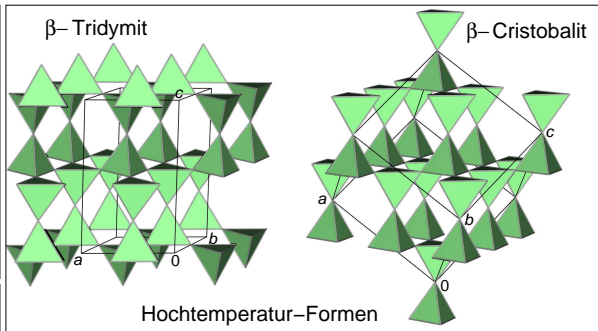
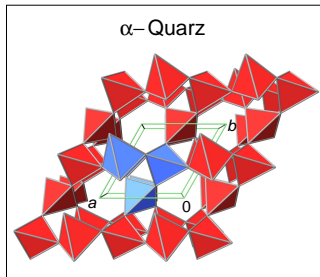


▶  $\text{SiO}_2$

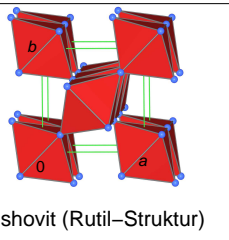
- Quarz ( $\text{CN}_{\text{Si}}=4$ ,  $d_{\text{Si-O}}=161$  pm;  $\rho=2.6$  g/cm<sup>3</sup>)
- Coesit ( $\text{CN}_{\text{Si}}=4$ ,  $\rho=2.91$  g/cm<sup>3</sup>)
- Stishovit (Rutil-Typ:  $\text{CN}_{\text{Si}}=6$ ;  $d_{\text{Si-O}}=178$  pm;  $\rho=4.9$  g/cm<sup>3</sup>)



# SiO<sub>2</sub>: Hochdruck- und Hochtemperatur-Modifikationen



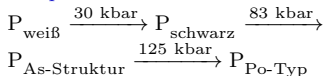
Hochdruck-  
Formen



# Strukturchemische 'Regeln' I: $p$ -induzierte Phasenumwandlungen

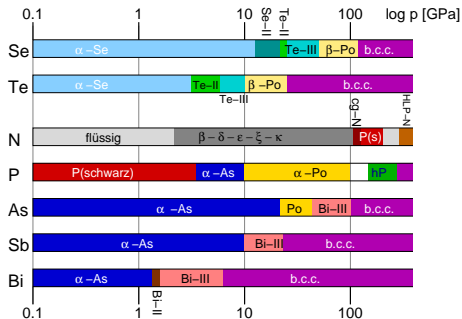
## ► Druck-Homologen-Regel

- 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:
  - CsCl (CsCl-Typ, CN=8)  $\xrightarrow{445^\circ\text{C}}$  CsCl (NaCl-Typ, CN=6)
  - $\gamma$ -Fe (f.c.c., CN=12)  $\xrightarrow{1400^\circ\text{C}}$   $\delta$ -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:

$$F + P = C + 2$$

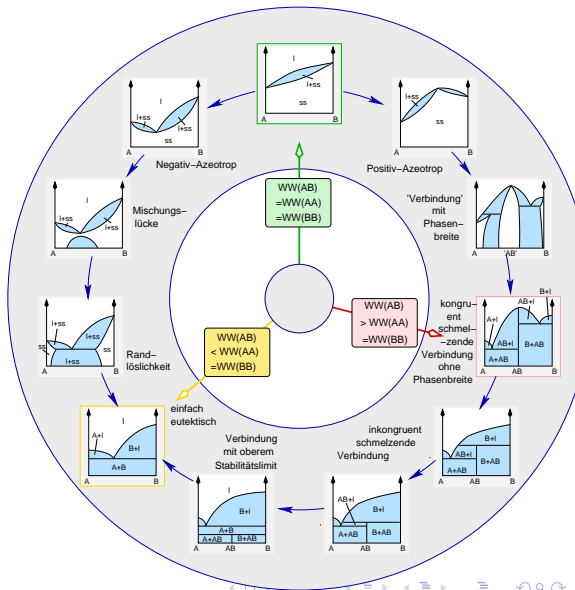
- ▶ für Zweikomponentensysteme:  $F + P = 4$

- ▶ bzw. mit  $p = \text{konst.}$

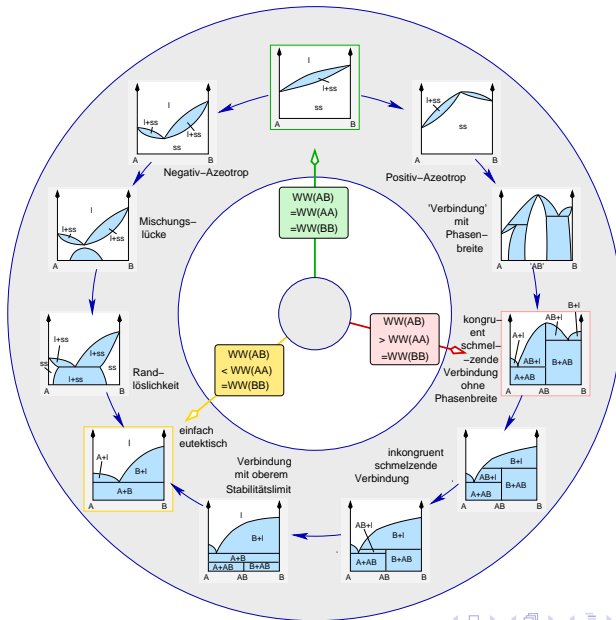
$$F + P = 3$$

- ▶ 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, $p=\text{konst.}$ )



- 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

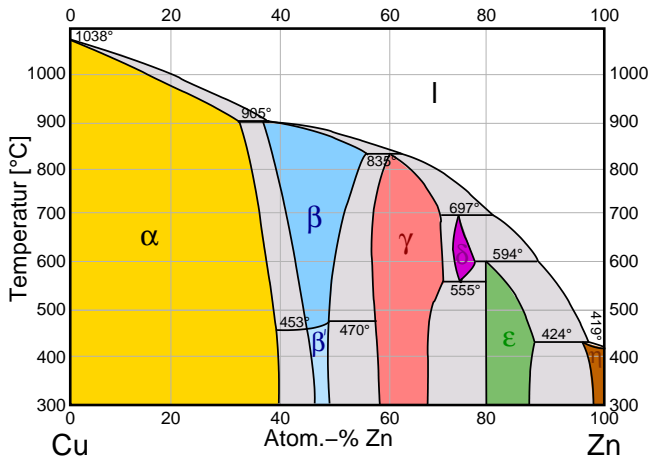
③  $WW_{AB} < (WW_{AA} = WW_{BB})$   $\mapsto$  einfach eutektisch (Eutektikale), z.B.

- KCl-AgCl
- Sb-Pb
- Si-Al
- $\text{MgCl}_2$ - $\text{ZnCl}_2$

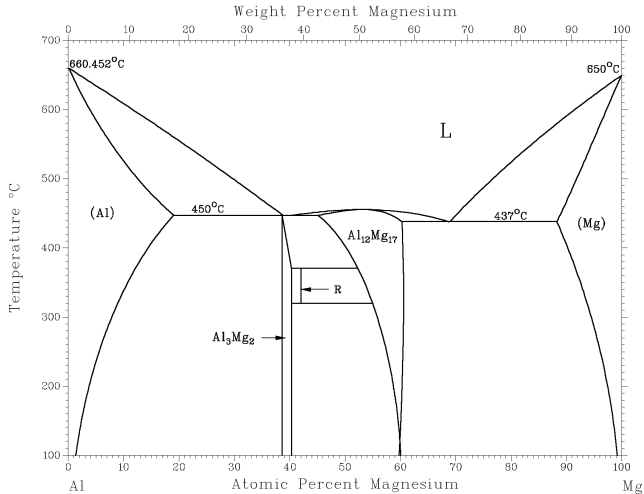
- kompliziertere Diagramme liegen dazwischen:  $\Downarrow$

- ▶ 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](http://www.crct.polymtl.ca/fact/pdweb.php)

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

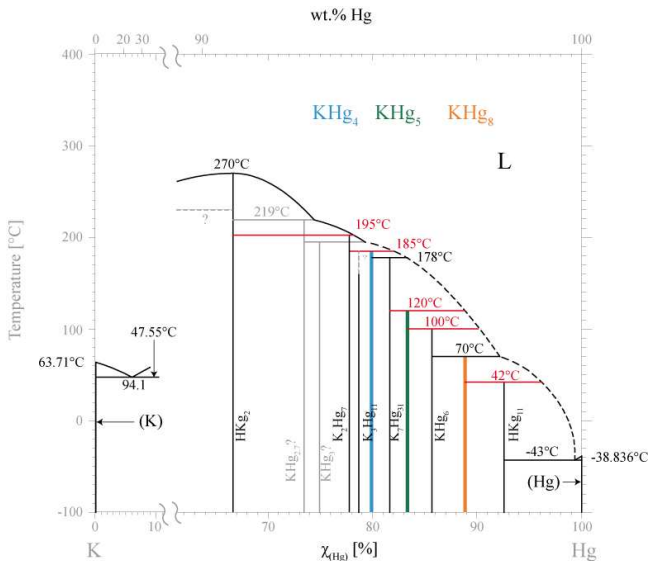


# Beispiel II: Mg–Al (Leichtmetalle)





# 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

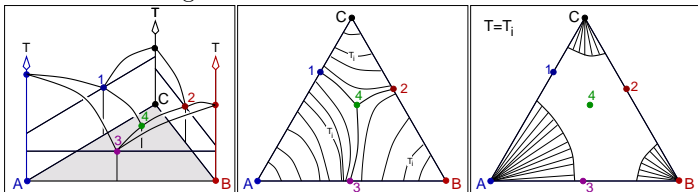
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

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-Diagramm<sup>1</sup>, lokal)

- 1 Phase = 3 Freiheitsgrade ( $x_1$ ,  $x_2$  und  $T$ ) (Volumina im 3D-Diagramm)
- 2 Phasen = 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; SCHEIL-Linien; ...

- ▶ viele viele Beispiele: [www.crct.polymtl.ca/fact/pdweb.php](http://www.crct.polymtl.ca/fact/pdweb.php)

<sup>1</sup> von [serc.carleton.edu](http://serc.carleton.edu) (Forsterit:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ; Anorthit:  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; Enstatit:  $\text{MgSiO}_3$ ; Quarz:  $\text{SiO}_2$ )

- 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:

$\Delta H$  (Enthalpie), drei verschiedene Methoden:

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

$\Delta m$  Thermogravimetrie (TG)

$\Delta l$  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:

$\Delta H$  (Enthalpie), drei verschiedene Methoden:

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

$\Delta m$  Thermogravimetrie (TG)

$\Delta l$  Thermomechanische Analyse (TMA) (früher Dilatometrie)

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

in der Festkörper/Material-Chemie wichtig:

$\Delta H$  Bestimmung von Phasendiagrammen (z.B. für Präparation wichtig);  
Untersuchung von Phasenübergängen; Prüfen auf Probenreinheit

$\Delta m$  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**
  - TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
  - DTA/TG-Kopplung
- ⑤ Zusammenfassung, Literatur

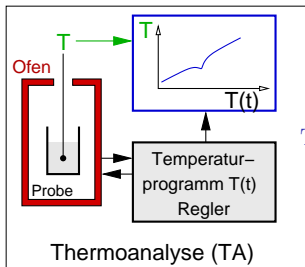


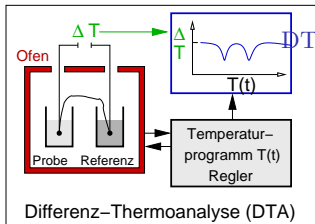
## ALLE Gemeinsamkeiten aller thermoanalytischen Methoden

- Probe mit konstantem  $\dot{T}$ -Gradienten aufheizen
- 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 Differential-Thermoanalyse

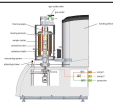
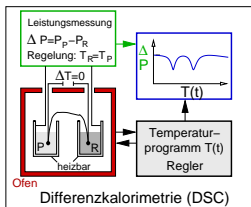
- zwei Tiegel: Probe (P) und Referenz (R)
- Referenz R: keine Effekte im  $T$ -Bereich
- P und R: etwa gleiches  $c_p$
- Aufheizen von P und R mit einheitlichem konstanten Gradienten  
wichtig: absolut symmetrischer Geräte-Aufbau
- Messung:  $\Delta T = f(t)$
- endothermer Effekt: Referenz hat höhere  $T$   
d.h. endo-Signal:  $\Delta T = T_P - T_R < 0$
- Auswertung: i.A. Peak-'Onset'  
(korrekter: Peak-Beginn, aber nur ungenau bestimmbar)
- Wärmemenge  $\Delta H$  wird i.A. nicht bestimmt  $\mapsto$  genaue Probenmenge irrelevant
- bekannte Probenmenge  $\mapsto \Delta H$  aus Peakfläche abschätzbar
- kommerzielle Geräte für  $T$  von  $-150$  bis  $2000$  °C
- verschiedene Tiegel-Bauformen und -Materialien
- (Katalog<sup>1</sup>, lokal)



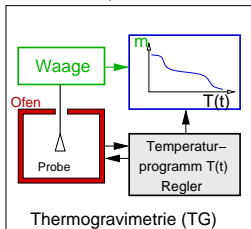
DTA STA, Fa. Netzsch<sup>1</sup>

<sup>1</sup> [www.netzsch-thermal-analysis.com/de/](http://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  $\Delta H$
- P- und R-Tiegel heizbar
- R bzw. P heizen, 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

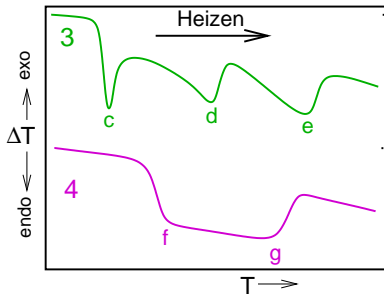
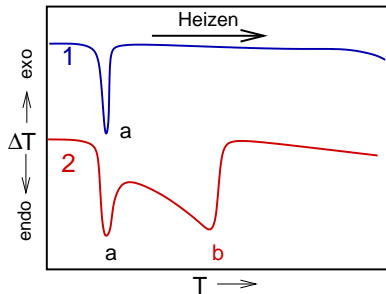
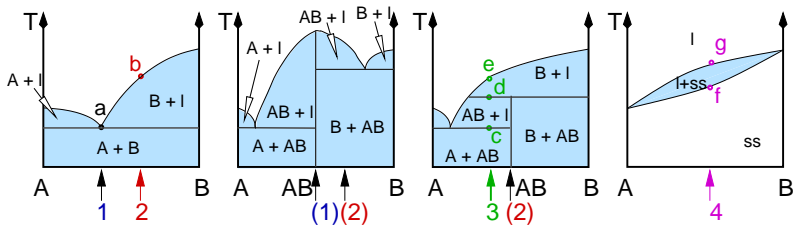
② exotherme Effekte (alles umgekehrt)

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

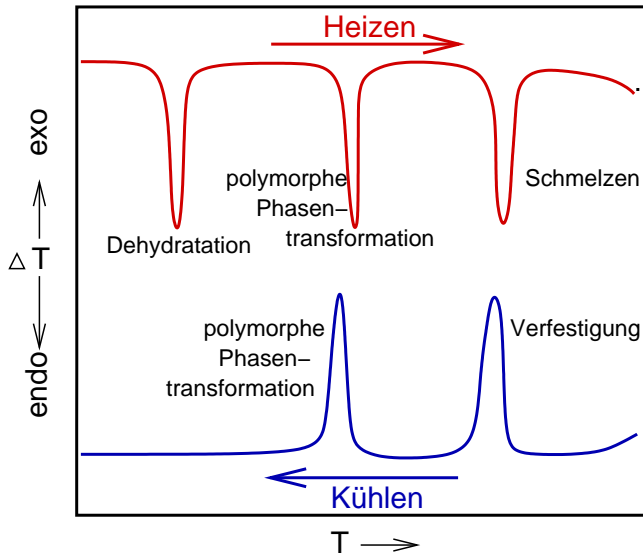
- ▶ alle Vorgänge/Effekte beim **Abkühlen** jeweils umgekehrt
- ▶ **irreversible Effekte** fehlen beim Abkühlen z.B. Zersetzung, PU metastabil  $\mapsto$  stabil
- ▶ **Hysterese**: Effekte kommen beim Abkühlen 'später'

# Bestimmung von Phasendiagrammen mittels DTA

- für die typischen Formen von Phasendiagrammen:



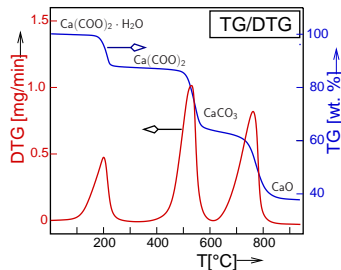
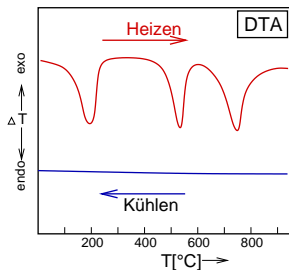
## Beispiel II: DTA einer wasserhaltigen Substanz



- 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  $\Delta m$  und  $\Delta T$  als  $f(t)$
- ▶ aber:  $T_{\text{Anfang}}$  und  $T_{\text{Ende}}$  hängen ab von:
  - Heizrate
  - Partikelgröße
  - Atmosphäre über der Probe
  - z.B.  $\text{CO}_2$ -Abgabe von  $\text{CaCO}_3$  (Kalkbrennen!)
    - Vakuum: 500 °C
    - Luft: 650 °C
    - $\text{CO}_2$ -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](http://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](http://www.asminternational.org).
  - ACerS–NIST: Phase Equilibria Diagrams, Vers. 4.2. [www.nist.gov](http://www.nist.gov)
- ▶ Programme zum Berechnen von Phasendiagrammen
  - CALPHAD [www.calphad.org](http://www.calphad.org)
- ▶ Web-Seiten der Gerätehersteller
  - Fa. Netzsch [www.netzsch-thermal-analysis.com/de/](http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/)
  - Fa. Linseis [www.linseis.com](http://www.linseis.com)

- 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