

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

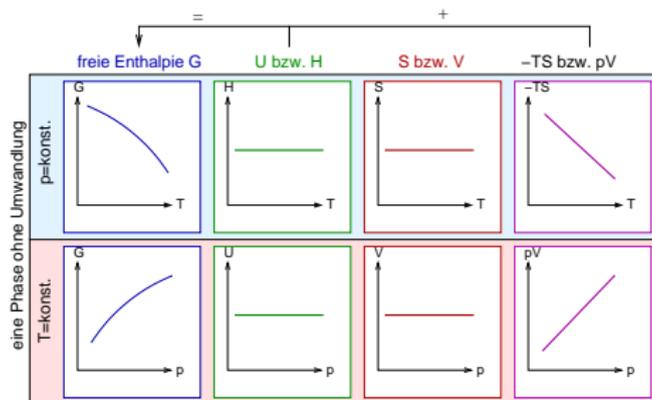
Apparatives, Experimentelles

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:

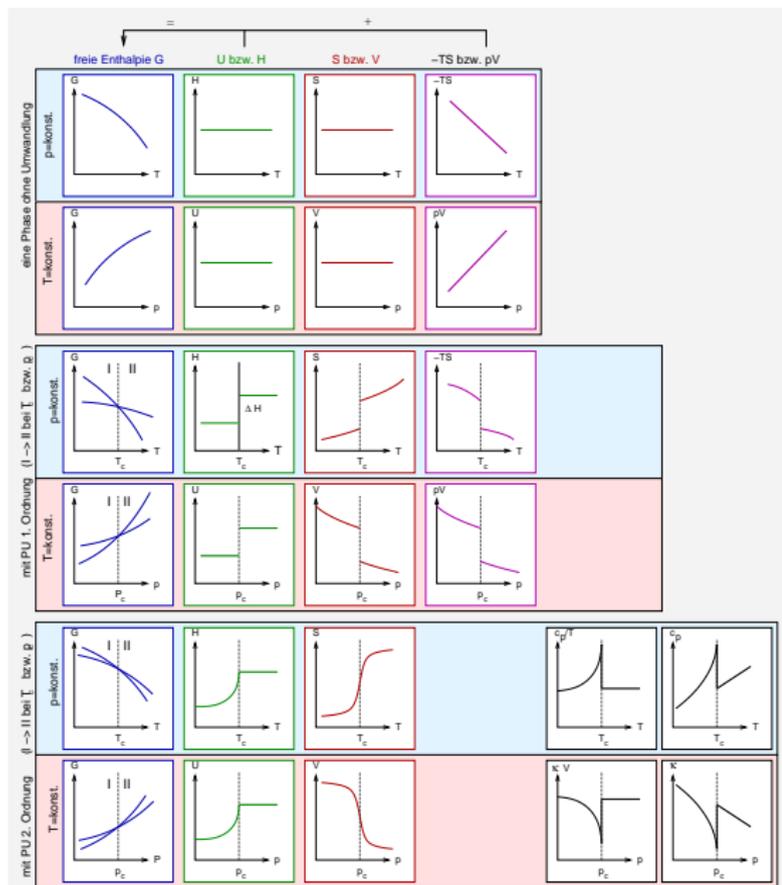


Thermodynamische Begriffe (Wdh. PC-I/II)

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. SiO_2)
- ▶ **Allotropie:** Polymorphie bei Elementen (z.B. C)



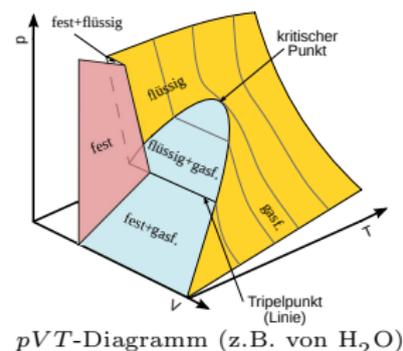
Phasenregel (Wdh. PC)

- ▶ 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 - $x/y/z$



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 BUERGER²: displaziv – rekonstruktiv
- ▶ nach UBBELOHDE³: kontinuierlich – diskontinuierlich

③ **kinetisch:**

- ▶ schnell
- ▶ langsam

¹: nach EHRENFEST; ² MARTIN JULIAN BUERGER (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

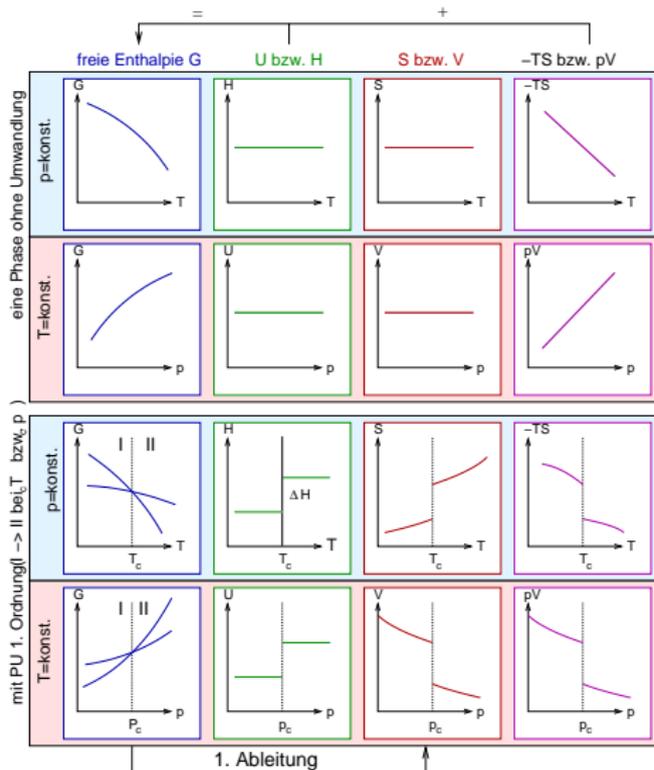
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

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.

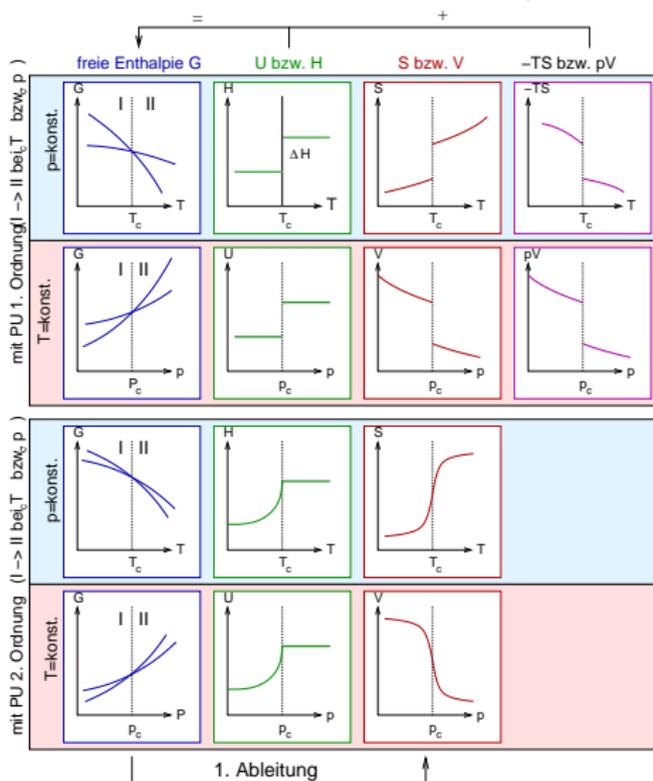
$$\left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_T = V$$

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

p-induziert

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

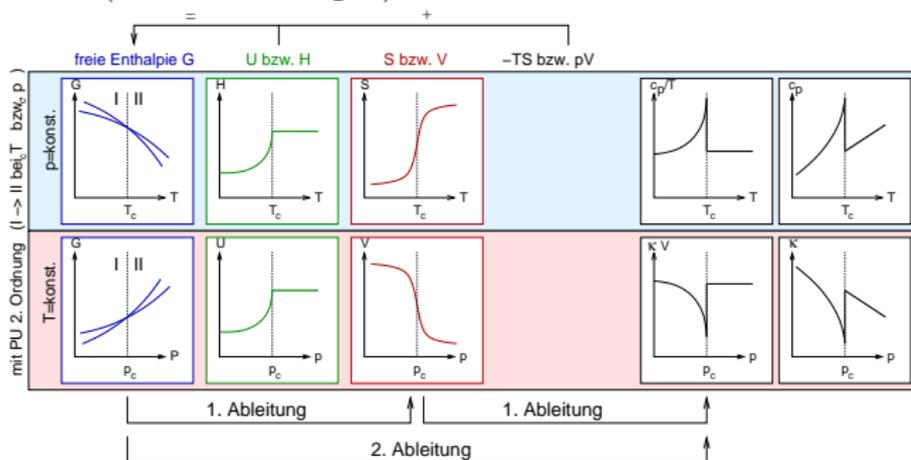
$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta p^2}\right)_T = \left(\frac{\delta V}{\delta p}\right)_T = V\kappa_T$$

Änderung von *T* \mapsto Änderung von *c_p*

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

Messung: kalorimetrische *c_p*-Messung

DTA: Baselinedrift (λ -Umwandlungen)



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

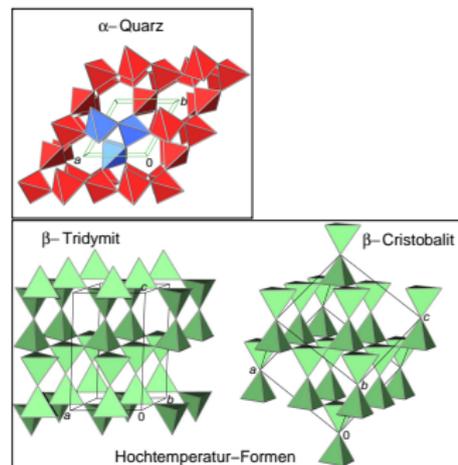
② Strukturelle Klassifizierung (nach BUERGER)

- ▶ 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	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

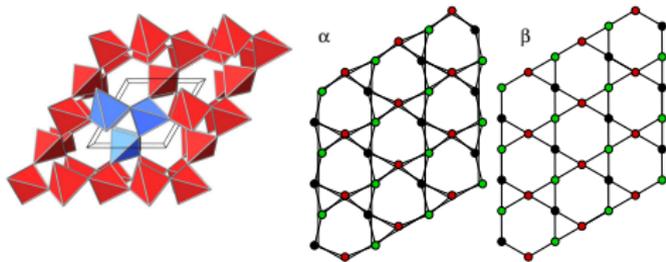
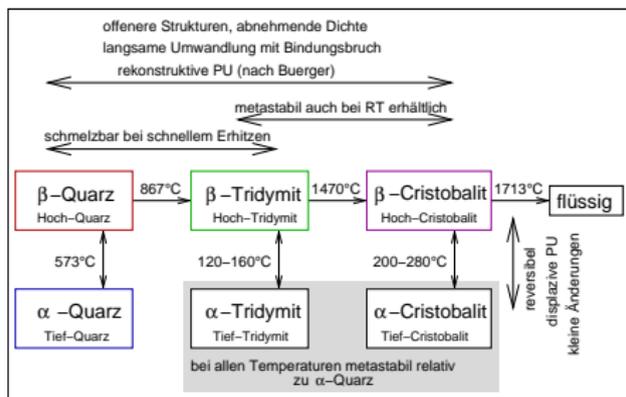
a) rekonstruktive Phasenumwandlungen

- ▶ 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)

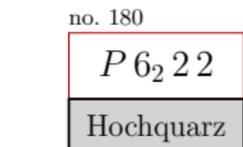


b) displazive Phasenumwandlungen

- ▶ 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

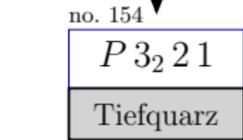


$a=499.7$ pm
 $c=545.7$ pm
 (860 K)

t2

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

↓

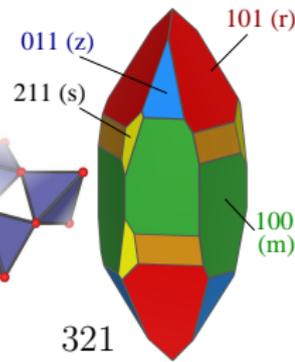
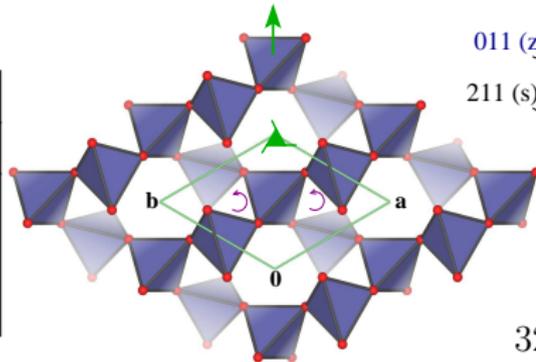
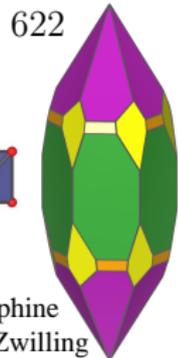
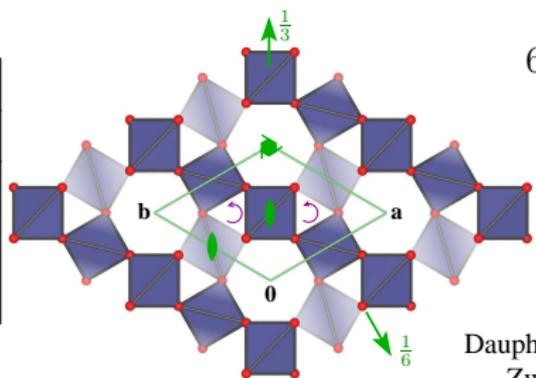


$a=476.5$ pm
 $c=529.6$ pm

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

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

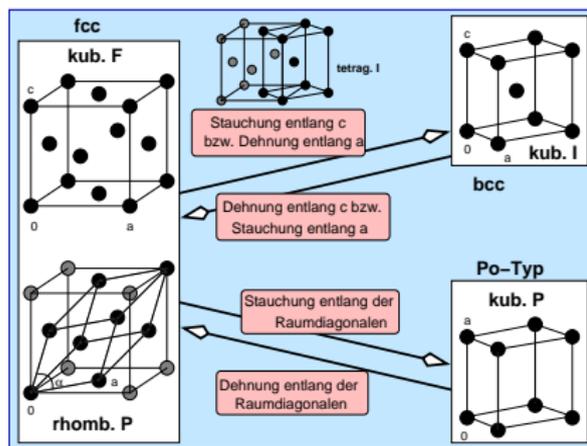
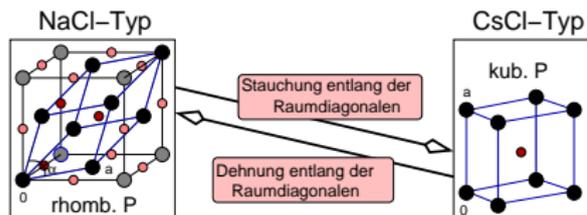
Si: 3b	O: 6c
.2	1
0.470	0.414
0	0.268
$\frac{1}{6}$	0.286



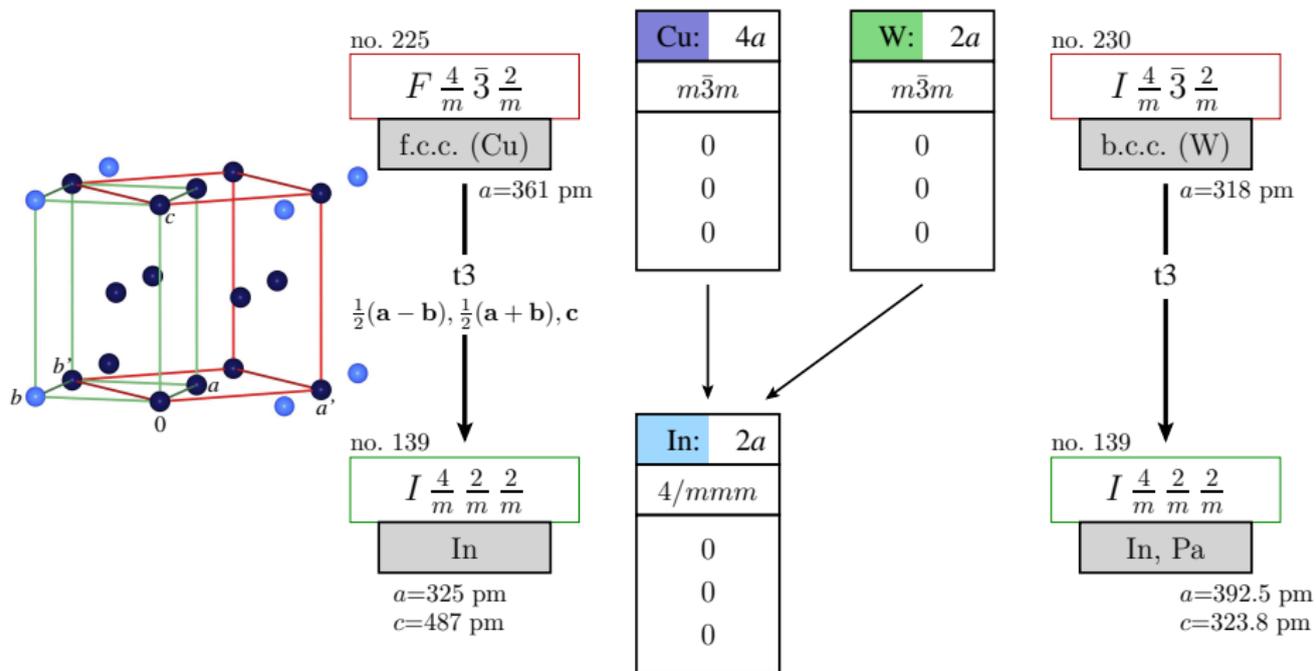
c) dilatiale Phasenumwandlungen (Dehnung, Stauchung)

- ▶ 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

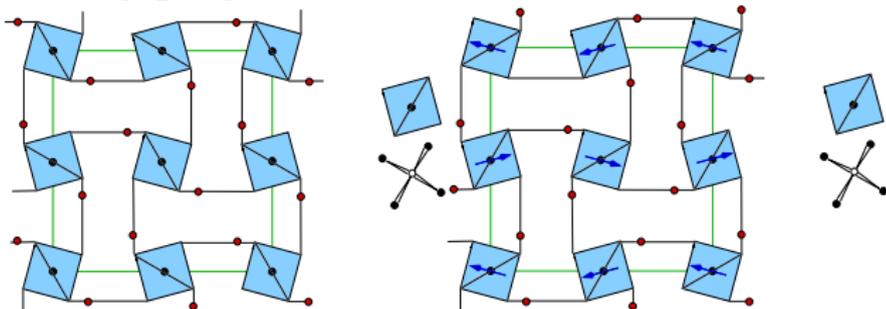
Umwandlung zwischen einem geordneten und einem ungeordneten Zustand
zwei verschiedene Varianten:

► PU durch Substitution

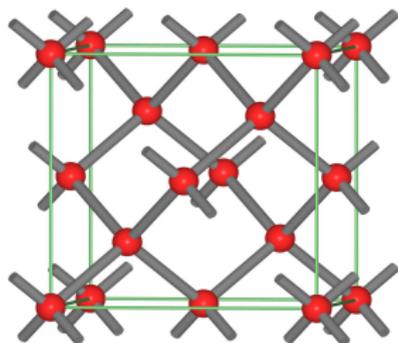
- langsam, da z.B. Wanderung über Zwischengitterplätze
- z.B.: LiFeO_2
HT: Li/Fe statistisch auf Na-Plätzen von NaCl
LT: Li und Fe geordnet, verdoppeltes Zellelvolumen (Überstruktur)

► PU durch Umororientierung/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)

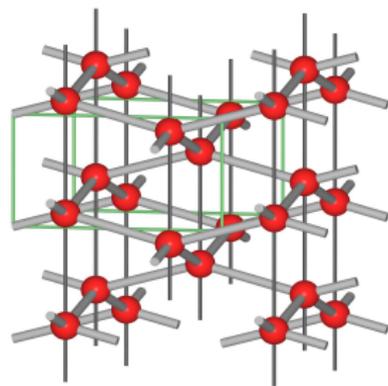


e) Phasenumwandlungen mit Änderungen des Bindungstyps: Bsp. Zinn



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

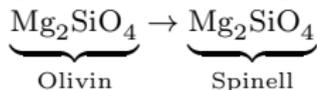
⑤ Zusammenfassung, Literatur

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.

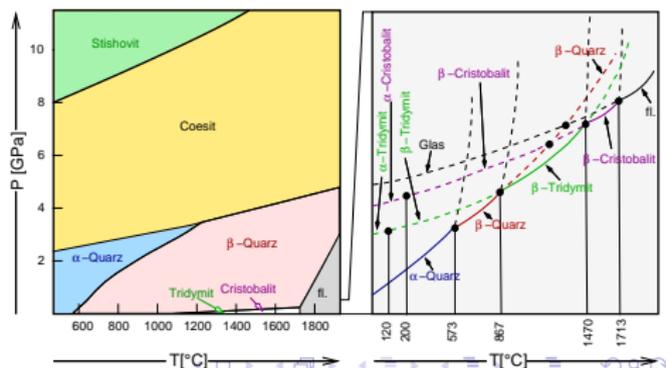
▶ Beispiele:

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

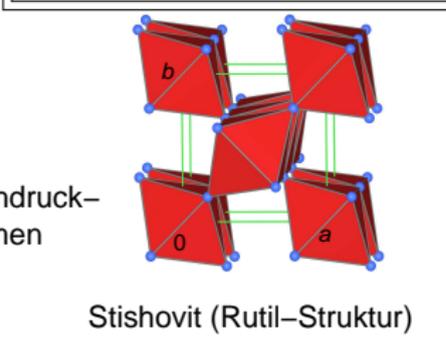
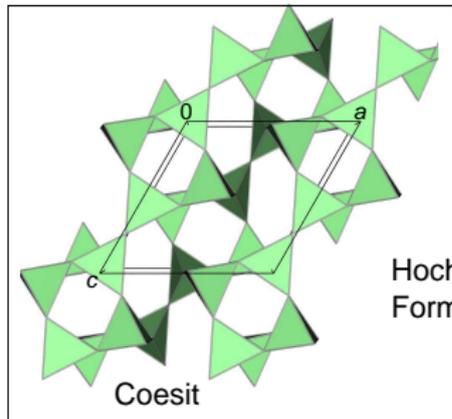
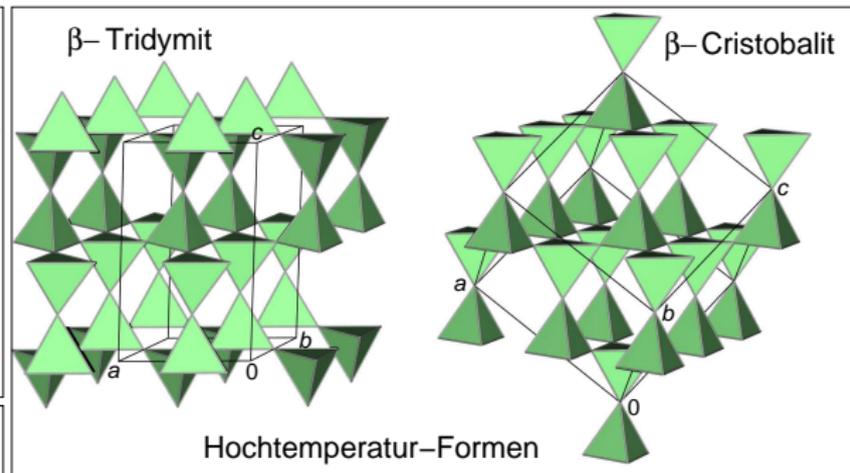
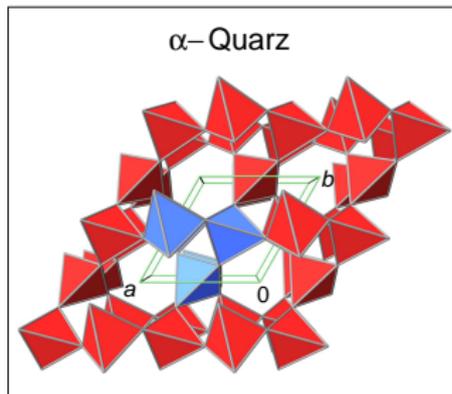


▶ SiO_2

- Quarz ($\text{CN}_{\text{Si}}=4$, $d_{\text{Si-O}}=161$ pm; $\rho=2.6$ g/cm³)
- Coesit ($\text{CN}_{\text{Si}}=4$, $\rho=2.91$ g/cm³)
- Stishovit (Rutil-Typ: $\text{CN}_{\text{Si}}=6$; $d_{\text{Si-O}}=178$ pm; $\rho=4.9$ g/cm³)



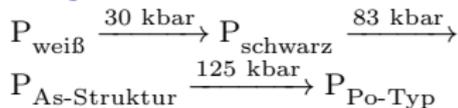
SiO₂: Hochdruck- und Hochtemperatur-Modifikationen



Strukturchemische 'Regeln' I: p -induzierte Phasenumwandlungen

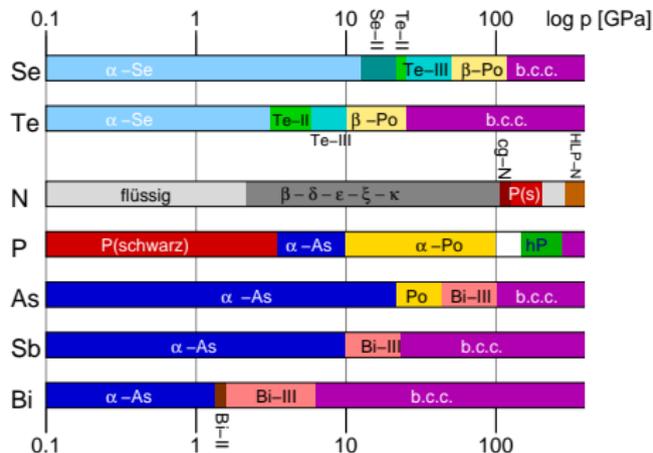
► Druck-Homologen-Regel

- 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)
 - γ -Fe (f.c.c., CN=12) $\xrightarrow{1400^\circ\text{C}}$ δ -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:

$$F + P = C + 2$$

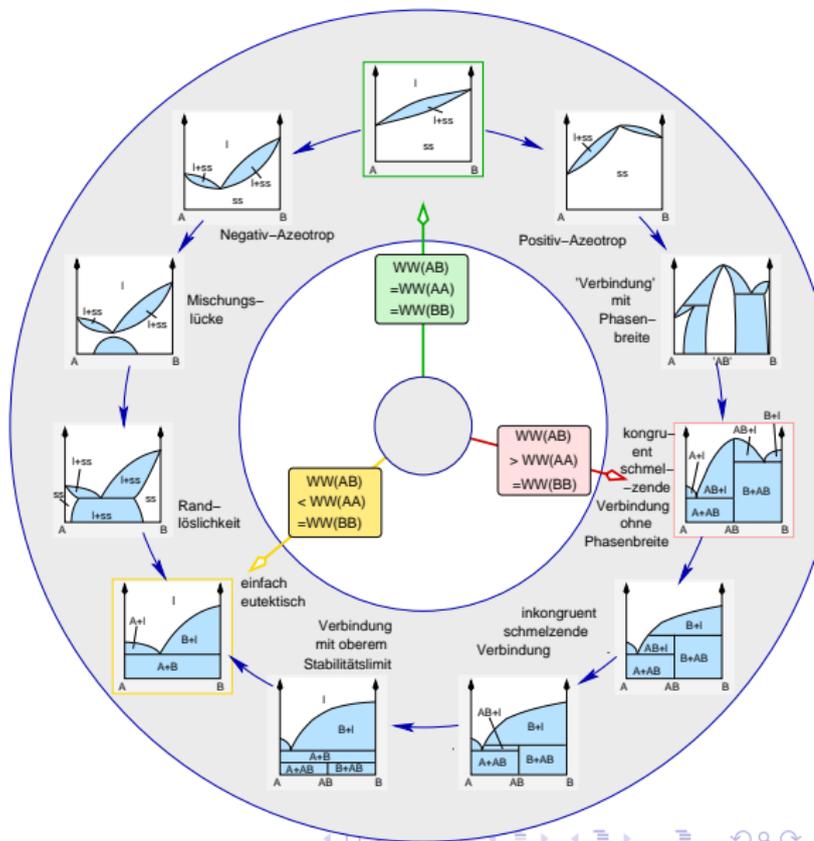
- ▶ für Zweikomponentensysteme: $F + P = 4$

- ▶ bzw. mit $p = \text{konst.}$

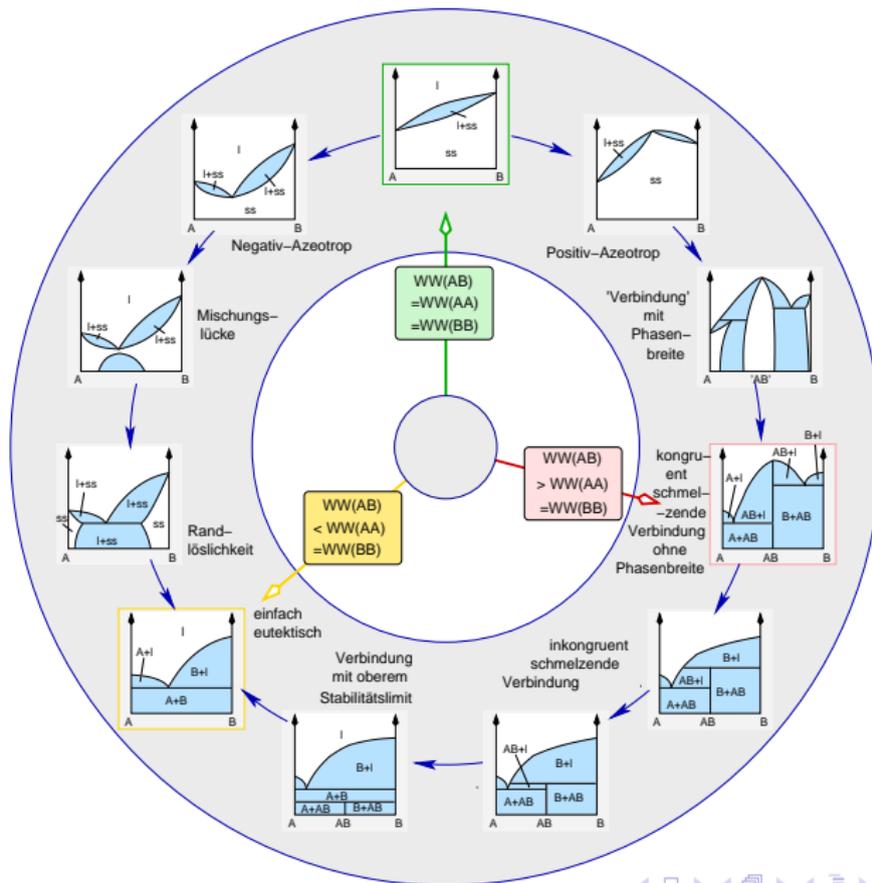
$$F + P = 3$$

- ▶ 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

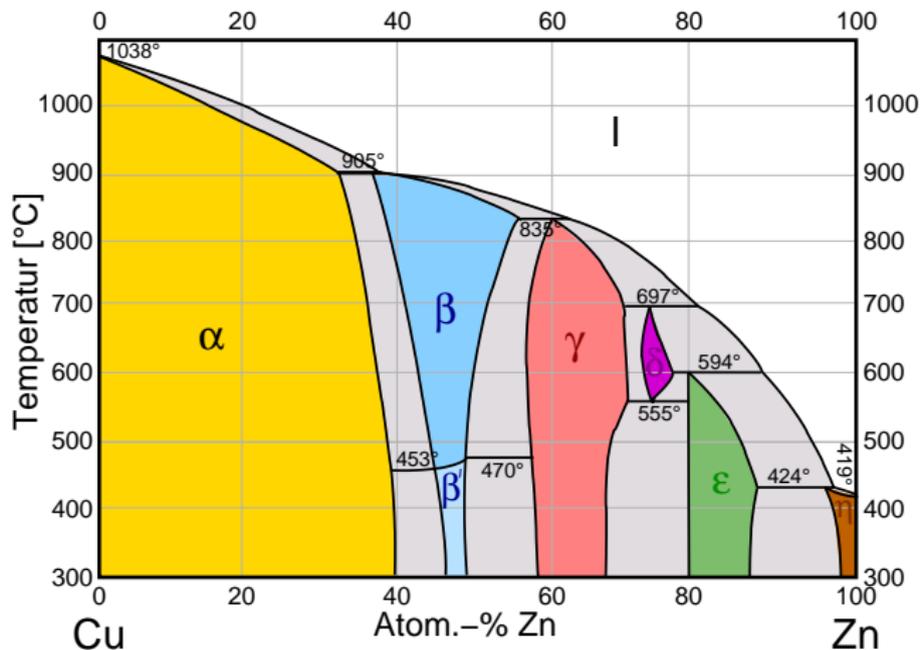
③ $WW_{AB} < (WW_{AA} = WW_{BB})$ \mapsto einfach eutektisch (Eutektikale), z.B.

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

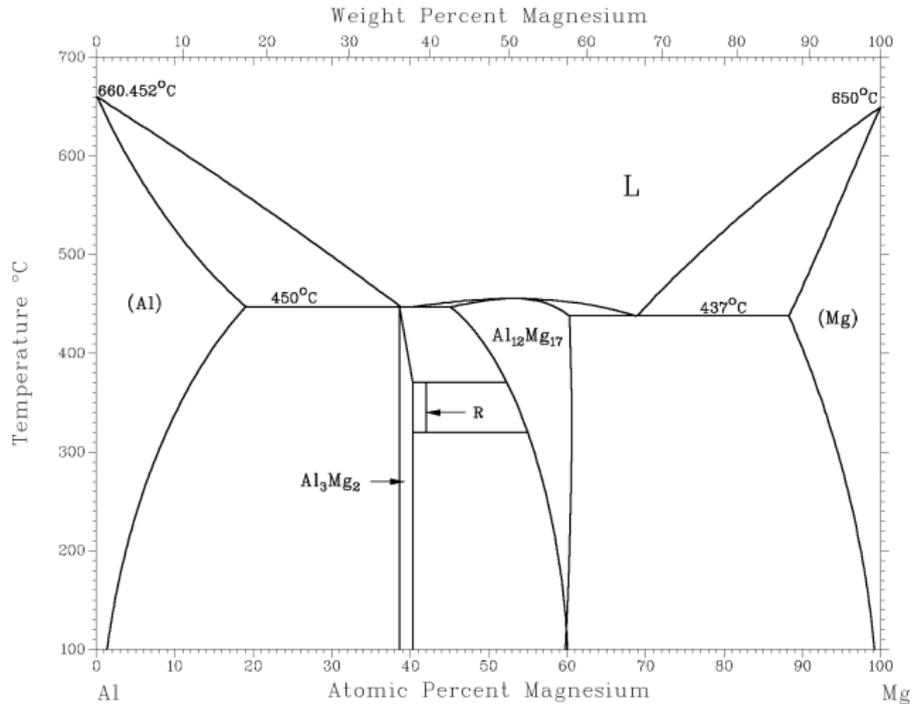
- kompliziertere Diagramme liegen dazwischen: \Downarrow

- ▶ 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

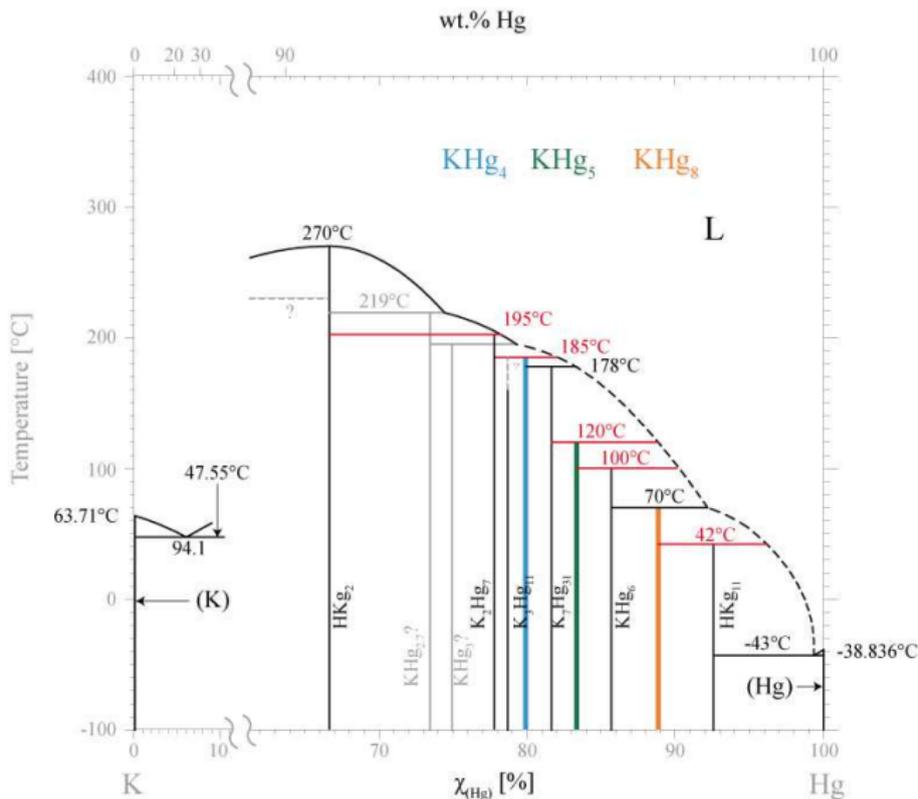
Beispiel I: Cu-Zn (Messing, $p=\text{konst.}$)



Beispiel II: Mg–Al (Leichtmetalle)



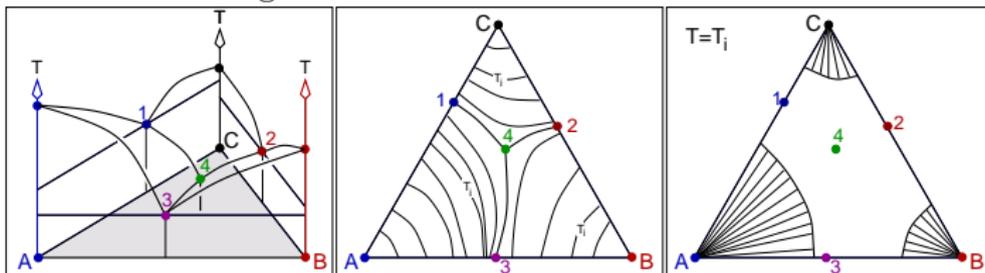
Beispiel III: K–Hg (eigene Küche)



- 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 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

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, ...

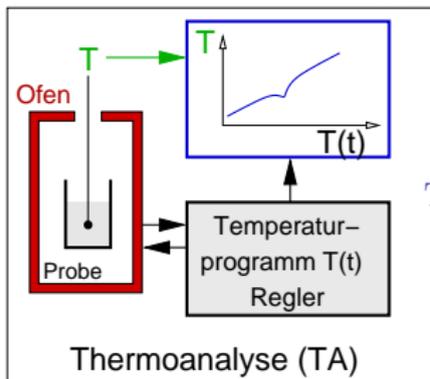
- ① Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)
- ② Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)
 - Grundlagen, Klassifizierung
 - ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
 - Strukturchemische 'Regeln'
- ③ Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)
 - $T - x$ -Diagramme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

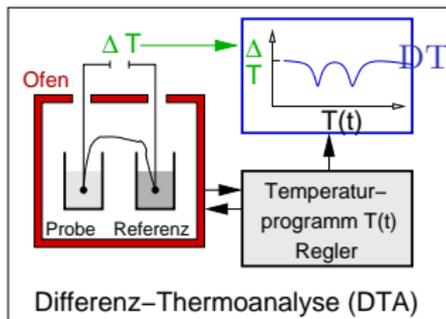
ALLE Gemeinsamkeiten aller thermoanalytischen Methoden

- Probe mit konstantem \dot{T} -Gradienten aufheizen
- typische Werte: $\dot{T} = 1-50 \text{ K/min}$
- 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

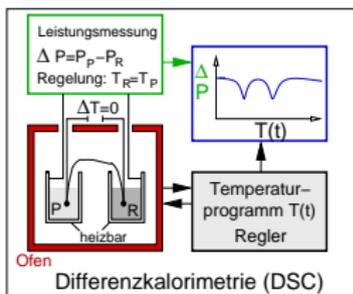
- zwei Tiegel: Probe (P) und Referenz (R)
- Referenz R: keine Effekte im T -Bereich
- P und R: etwa gleiches c_p
- Aufheizen von P und R mit einheitlichem konstanten Gradienten
wichtig: absolut symmetrischer Geräte-Aufbau
- Messung: $\Delta T = f(t)$
- endothermer Effekt: Referenz hat höhere T
d.h. endo-Signal: $\Delta T = T_P - T_R < 0$
- Auswertung: i.A. Peak-'Onset'
(korrekter: Peak-Beginn, aber nur ungenau bestimmbar)
- Wärmemenge 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 °C
- verschiedene Tiegel-Bauformen und -Materialien
- (Katalog¹, lokal)



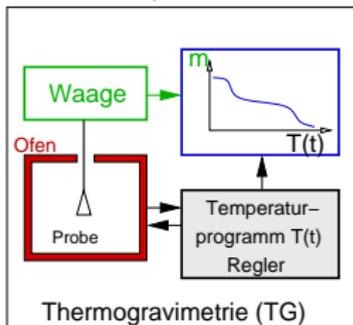
DTA STA, Fa. Netzsch¹

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 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

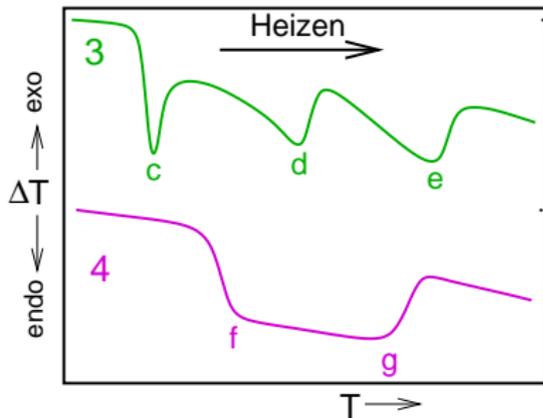
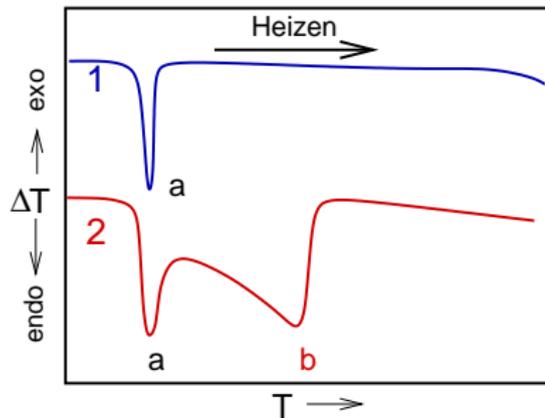
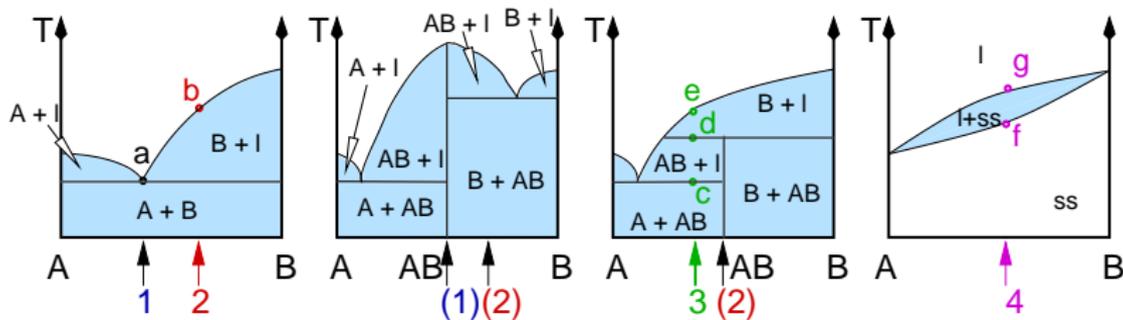
② exotherme Effekte (alles umgekehrt)

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

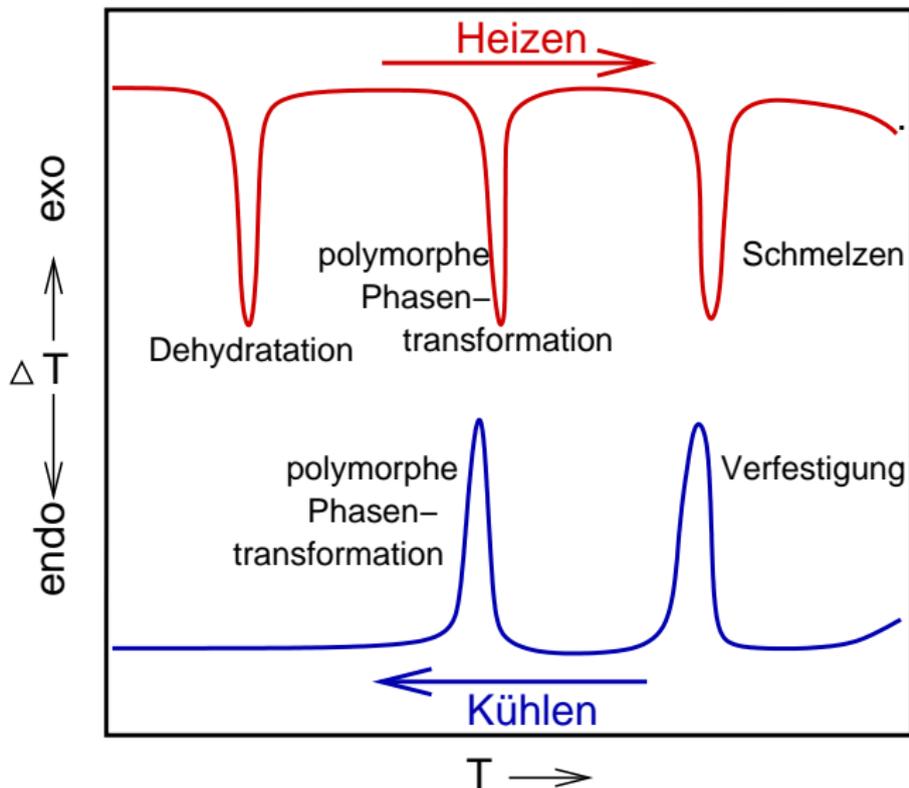
- ▶ alle Vorgänge/Effekte beim **Abkühlen** jeweils umgekehrt
- ▶ irreversible Effekte fehlen beim Abkühlen z.B. Zersetzung, PU metastabil \mapsto stabil
- ▶ Hysterese: Effekte kommen beim Abkühlen 'später'

Bestimmung von Phasendiagrammen mittels DTA

- für die typischen Formen von Phasendiagrammen:



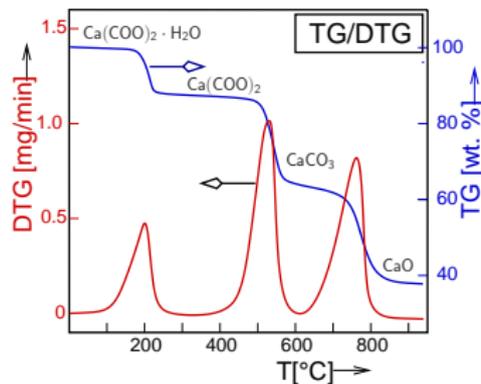
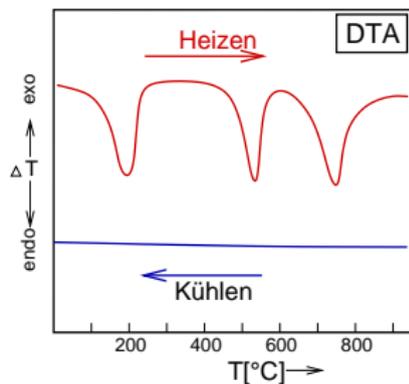
Beispiel II: DTA einer wasserhaltigen Substanz



- 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 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

- 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