

Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG), Phasendiagramme

I. Präparative Methoden



Vorlesung: Methoden der Festkörperchemie, WS 2018/2019, C. Röhr

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- 1 Thermodynamische Klassifizierung
 - 2 Strukturelle Klassifizierung
 - 3 Kinetische Klassifizierung
- Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
- Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
Drei- und mehrkomponentige Systeme

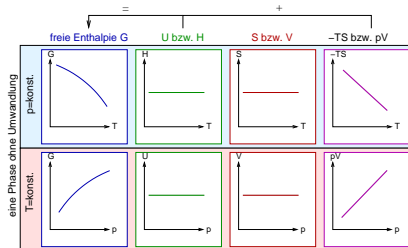
Thermische Analyse

Übersicht der Methoden
Apparatives, Experimentelles
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

Thermodynamische Begriffe zu Phasen(umwandlungen); Wdh. PC-I/II

- ▶ **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 Eigenschaft-Änderungen:



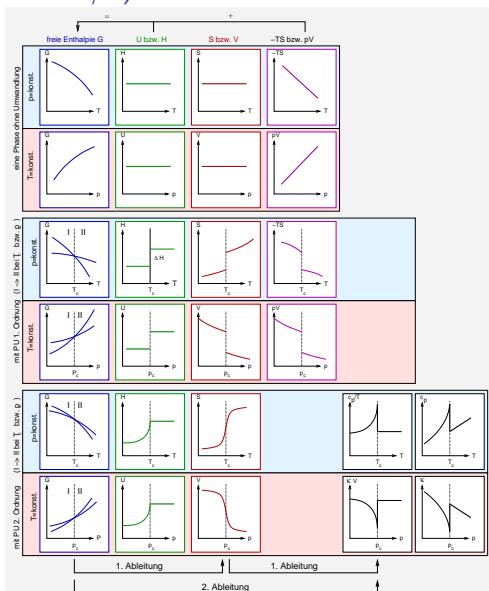
Thermodynamische Begriffe (Wdh. PC-I/II)

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: $F + P = C + 2$
- ▶ wobei:
 - ▶ 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)
 - \mapsto dreiphasig: keine Freiheiten (Tripelpunkt, invariant)
 - Darstellung: p - T -Diagramme
- ▶ Zweikomponentensysteme: $C = 2 \mapsto F + P = 4$
 - \mapsto einphasig: p , T und x variabel
 - Darstellung: i.A. 2D: T - x - oder p - x -Diagramme
- ▶ ...

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

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- 1 Thermodynamische Klassifizierung
 - 2 Strukturelle Klassifizierung
 - 3 Kinetische Klassifizierung
- Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden
Apparatives, Experimentelles
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele
DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

Allgemeines

- ▶ Phasenumwandlung (PU) einer einzigen Phase \mapsto einfachste Form einer chemischen Reaktion
- ▶ Grundlegend wichtig
- ▶ auch bereits für Anwendungen/FK-Synthesen (z.B. Auswahl von Kristallzüchtungsverfahren) etc. wichtig, z.B.
 - ▶ Diamantherstellung
 - ▶ Phasenumwandlungen bei der Stahlherstellung und -härtung (Martensit-PU)
 - ▶ Quarz-Züchtung
 - ▶ Phasenumwandlungen bei Perowskiten
 - ▶ ...
- ▶ für T -Abhängigkeiten: TA/DTA (s.u.)
- ▶ vollständige $p - T$ -(Struktur)-Bestimmungen: in Diamantstempelzellen

Klassifizierung von Phasenumwandlungen

Klassifizierung von Phasenumwandlungen, jeweils p - oder T -induziert

❶ thermodynamisch:¹

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

❷ strukturell:

- ▶ nach Buerger²: displaziv – rekonstruktiv
- ▶ nach Ubbelohde³: kontinuierlich – diskontinuierlich

❸ kinetisch:

- ▶ schnell
- ▶ langsam

¹: nach Ehrenfest; ² Martin Julian Buerger (1903-1986); ³ Alfred Ubbelohde (1907-1988)

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

❶ Thermodynamische Klassifizierung

❷ Strukturelle Klassifizierung

❸ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

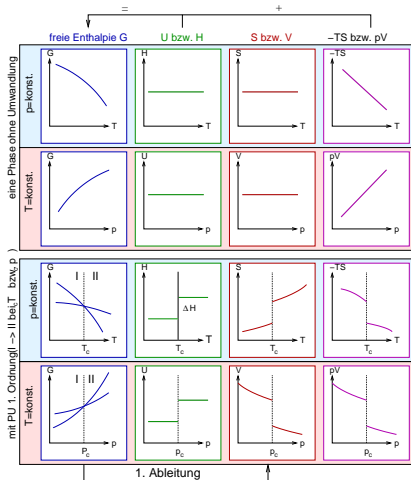
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

1 Thermodynamische Klassifizierung: PU 1. Ordnung

Phasenumwandlung 1. Ordnung (diskontinuierlich)



- ▶ 'Knick' in Kurve von $G \propto p/T$
- ▶ wegen $\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S^1$ zwei Arten wichtig:

p-induziert

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

Änderung von $p \mapsto$ Sprung in V

Messung: Dilatometrie

T-induziert

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

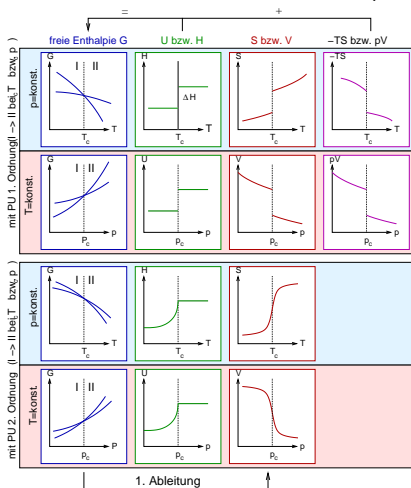
Änderung von $T \mapsto$ Sprung in S
wegen $T\Delta S = \Delta H$ verbunden
mit Umwandlungswärme ΔH

Messung: TA, DTA, DSC

¹: $H := U + pV$

1 Thermodynamische Klassifizierung: PU 2. Ordnung

Phasenumwandlung 2. Ordnung (kontinuierlich)



- ▶ kein 'Knick' in $G \propto p/T$ 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

p -induziert

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

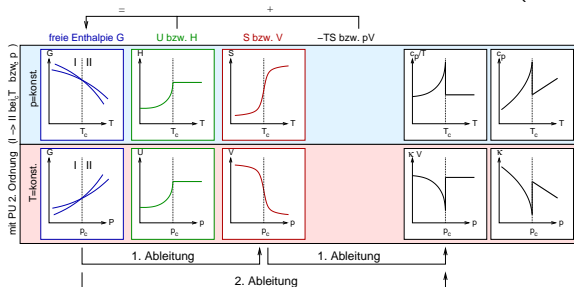
Änderung von $p \mapsto$ Änderung der isothermen Kompressibilität κ

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)



1 Thermodynamische Klassifizierung

- ▶ wegen Meßbarkeit z.B. von sehr kleinem ΔH oft keine eindeutige Zuordnung
- ▶ theoretisch noch höhere Ordnungen n mit entsprechenden Ableitungen von G nach T oder p
- ▶ Theoretische Beschreibung: Landau-Theorie, Ordnungsparameter (s. Literaturverzeichnis)

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

① Thermodynamische Klassifizierung

② **Strukturelle Klassifizierung**

③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

② Strukturelle Klassifizierung von Phasenumwandlungen

- ▶ Einteilung nach atomaren Prozessen bei der Phaseumwandlung
- ▶ **Buerger-Klassifizierung:**

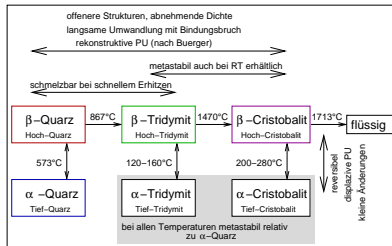
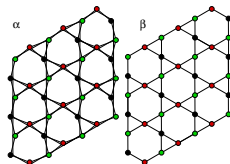
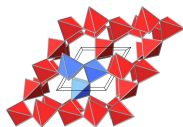
Grundtyp	atomare Prozesse		Beispiel
PU mit Änderung in der 1. Koordinationssphäre	Rekonstruktion	langsam	Diamant → Graphit
	Dehnung (dilatational)	schnell	NaCl → CsCl
PU mit Änderung in der 2. Koordinationssphäre	Rekonstruktion	langsam	Quarz → Cristobalit
	Verschiebung (displaziv)	schnell	α -Quarz → β -Quarz
Ordnungs-Unordnungs- übergänge	Substitution	langsam	α -LiFeO ₂ → β -LiFeO ₂
	Umorientierung	schnell	ferro- → para-elekt. NH ₄ H ₂ PO ₄
	Rotation	schnell	
PU mit Änderung des Bindungstyps		langsam	α -Sn → β -Sn

a) rekonstruktive Phasenumwandlungen

- ▶ Änderungen in 1. oder 2. Koordinationssphäre
- ▶ Bindungen werden gebrochen und neu geknüpft
- ▶ **Beispiele:**
 - ▶ Diamant \mapsto Graphit (1. CN)
 - ▶ Quarz \mapsto Cristobalit (2. CN)
- ▶ 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

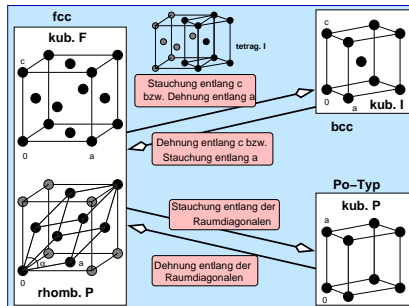
b) displazive Phasenumwandlungen

- ▶ nur leichte Atomverschiebungen, alle Bindungen bleiben erhalten
- ▶ Änderungen nur in der 2. Koordinationsphäre
- ▶ 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**



c) dilatiale Phasenumwandlungen (Dehnung, Stauchung)

- ▶ Änderungen in der 1. Koordinationssphäre, bedingt durch schwache Verzerrungen (\ll Gitterkonstante)
 - ▶ schnell
 - ▶ häufig bei Salzen und Metallen
- ▶ Beispiele:
- ▶ CsCl \rightarrow NaCl
 - ▶ f.c.c. \rightarrow b.c.c.
(Martensit-Übergang) VRML2



d) Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlungen

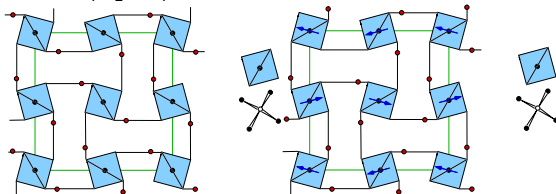
Umwandlung zwischen einem geordneten und einem ungeordnetem Zustand
zwei verschiedene Varianten:

① 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 u. Fe geordnet, doppelte Zelle, Überstruktur

② PU durch Umorientierung/Rotation von Baugruppen

- ▶ schnell
- ▶ z.B. KH_2PO_4 : ferroelektrisch \mapsto para-elektrisch (links)
- ▶ z.B. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: antiferroelektrisch \mapsto para-elektrisch (rechts)



e) Phasenumwandlungen mit Änderungen des Bindungstyps

- ▶ **Beispiel:** α -Sn (grau, Diamant-Struktur) \leftrightarrow β -Sn (metallisch, eigener Typ)

Nachteil der Buerger-Klassifizierung:

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

e) Phasenumwandlungen mit Änderungen des Bindungstyps

- ▶ **Beispiel:** α -Sn (grau, Diamant-Struktur) \leftrightarrow β -Sn (metallisch, eigener Typ)

Nachteil der Buerger-Klassifizierung:

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

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- ① Thermodynamische Klassifizierung
- ② Strukturelle Klassifizierung
- ③ **Kinetische Klassifizierung**

Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

③ Kinetische Klassifizierung

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

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- 1 Thermodynamische Klassifizierung
- 2 Strukturelle Klassifizierung
- 3 Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

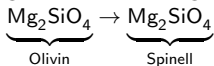
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

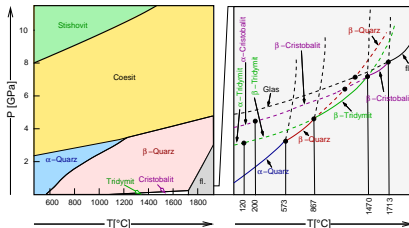
Strukturchemische 'Regeln' I: druckinduzierte Phasenumwandlungen

- ▶ 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

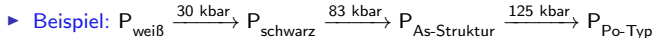
- ▶ Quarz ($\text{CN}_{\text{Si}}=4$, $d_{\text{Si-O}}=161$ pm; $\rho=2.6$ g/cm³)
- ▶ Coesit ($\text{CN}_{\text{Si}}=4$, $\rho=2.91$ g/cm³)
- ▶ Stishovit (Rutil-Typ: $\text{CN}_{\text{Si}}=6$; $d_{\text{Si-O}}=178$ pm; $\rho=4.9$ g/cm³)



Strukturchemische 'Regeln' I: druckinduzierte Phasenumwandlungen

▶ Druck-Homologen-Regel

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



▶ Auswirkung von p auf die DOS:

- ▶ i.A. Verbreiterung der Zustände \mapsto metallischer Charakter mit steigendem p zunehmend
- ▶ aber auch Ausnahmen, vgl. Peierls-Übergänge

Strukturchemische 'Regeln' II: T -induzierte Phasenumwandlungen

- ▶ 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)

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- 1 Thermodynamische Klassifizierung
- 2 Strukturelle Klassifizierung
- 3 Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

Phasenregel (Wdh. PC)

- ▶ Gibbs'sche Phasenregel:

$$F + P = C + 2$$

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

- ▶ bzw. mit $p = \text{konst.}$

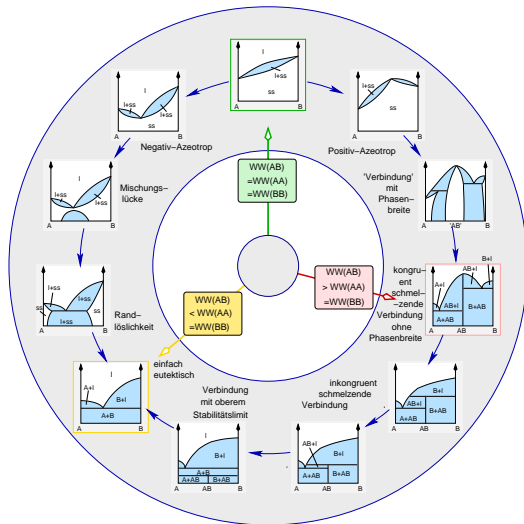
$$F + P = 3$$

- ▶ Graphische Darstellung:

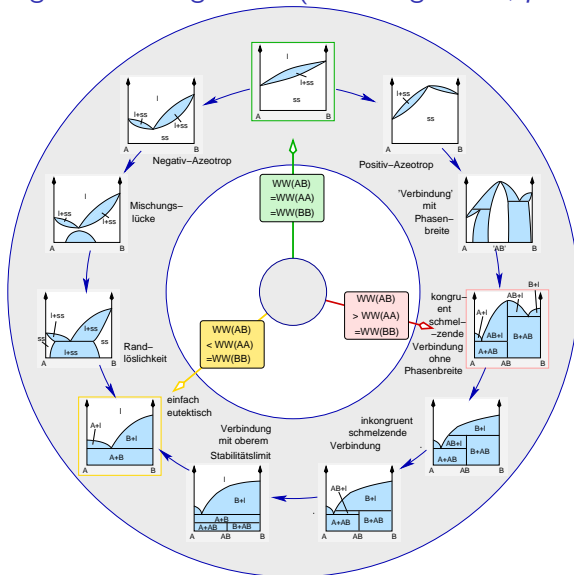
- ▶ 1 Phase = 2 Freiheitsgrade (x und T) (weiße Bereiche)

- ▶ 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 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$))
 - ② $WW_{AB} > (WW_{AA} = WW_{BB}) \mapsto$ **Verbindungsbildung**
(z.B. Phenol/Anilin (1:1 Addukt))
 - ③ $WW_{AB} < (WW_{AA} = WW_{BB}) \mapsto$ einfach eutektisch (Eutektikale)
(z.B. KCl-AgCl, Sb-Pb, Si-Al)
- ▶ kompliziertere Diagramme liegen dazwischen: \Downarrow

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

- ▶ kompliziertere Diagramme liegen dazwischen: \Downarrow
 - ▶ ausgehend von ① nach rechts Positiv- nach links Negativ-Azeotrop
 - ▶ von ① nach links bis ③
 - ▶ Negativ-Azeotrop
 - ▶ Mischungslücke
 - ▶ Entmischung bis zur Randlöslichkeit
 - ▶ vollständige Entmischung ③
 - ▶ von ① nach rechts ②
 - ▶ 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} nehmen wieder ab
 - ▶ Schmelzpunkt = Stabilität von AB abnehmend
 - ▶ inkongruent schmelzende Verbindung
 - ▶ Zersetzung vor dem Schmelzen (Peritektikale)
 - ▶ weitere Abnahme der Zersetzungstemperatur \mapsto Verbindung mit oberem Stabilitätslimit
 - ▶ WW_{AB} noch kleiner \mapsto Verbindung AB nicht existent
- ▶ alle anderen Diagramme immer aus diesen zusammensetzbar
(Bezug ② - ③ !)

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- ① Thermodynamische Klassifizierung
- ② Strukturelle Klassifizierung
- ③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

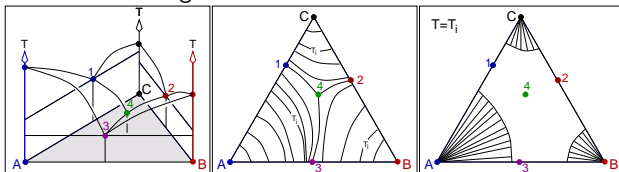
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

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; ...

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)

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- ① Thermodynamische Klassifizierung
- ② Strukturelle Klassifizierung
- ③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

Übersicht der thermischen Analysen

Einteilung der thermischen Analysemethoden 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 Zersetzungreaktionen, Entwässerungen, ...

Übersicht der thermischen Analysen

Einteilung der thermischen Analysemethoden 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 Zersetzungreaktionen, Entwässerungen, ...

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
- Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

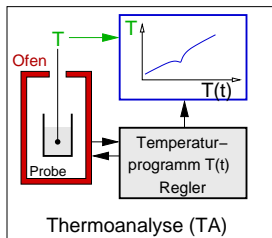
Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

Experimentelles I (① TA)



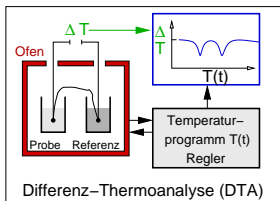
ALLE Gemeinsamkeiten aller thermoanalytischen Methoden

- ▶ Probe wird mit konstantem \dot{T} -Gradienten aufgeheizt
- ▶ 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) $T_P = f(\dot{T})$
- ▶ endothermer Effekt: T_P bleibt unter der Linie mit konstanter Steigung zurück
- ⊖ veraltet, nur ungenaue Bestimmung von T_E
- ⊕ apparativ einfach

Experimentelles II (② DTA)



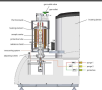
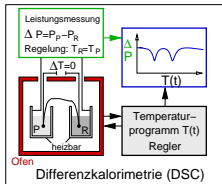
DTA Differential-Thermoanalyse

- ▶ 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: $\Delta T = f(\dot{T})$
- ▶ 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)

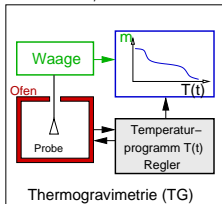
DTA STA, Fa. Netzsch¹

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 werden so geheizt, dass $\Delta T = 0$
- ▶ Messung: Differenz der Heizleistungen P und R
 $\Delta P = f(\dot{T})$
- ▶ genaue Einwaage wichtig

TG Thermogravimetrie (auch TGA)

- ▶ Massebestimmung/Wägung während des Aufheizens: $m = f(\dot{T})$
- ▶ i.A. kombiniert mit DTA (DTA/TG)
- ▶ auch Kombinationen mit MS etc.

Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- ① Thermodynamische Klassifizierung
- ② Strukturelle Klassifizierung
- ③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

Effekte bei TA/DTA/DSC

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

- ▶ Schmelzen, Erstarren, Zersetzung, Phasenumwandlung, Reaktion, ...
- ▶ grundsätzliche Unterscheidung in:
 1. endotherme Effekte
 - TA T bleibt hinter der eingestellten T zurück
 - DTA T der Referenz ist höher als die der Probe
 - DSC Probe muss geheizt werden
 2. exotherme Effekt alles umgekehrt

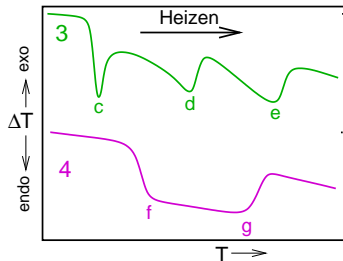
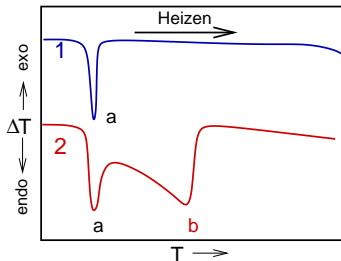
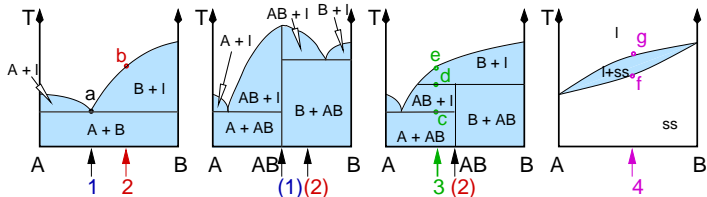
Reaktion/Transformation	Effekt
Phasentransformation 1. Ordnung	endo
Phasenübergang höherer Ordnung	Schritt in der Basislinie
Schmelzen, Verdampfen	endo
metastabil → stabil	exo
Zersetzungsreaktion	endo oder exo
I-s- oder s-s-Reaktion	endo oder exo
Polymerisation, Chemisorption	exo

Vorgänge/Effekte beim **Abkühlen** genau umgekehrt

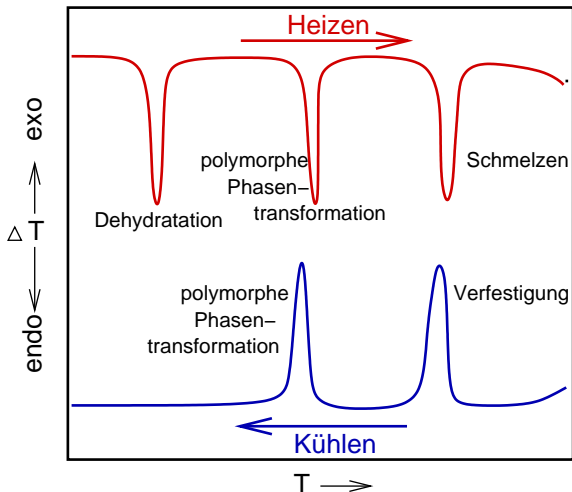
- ▶ **irreversible Effekte** fehlen beim Abkühlen z.B. Zersetzung, PU metastabil \leftrightarrow stabil
- ▶ **Hysterese**: Effekte kommen beim Abkühlen 'später'

Bestimmung von Phasendiagrammen mittels DTA

- für die typischen Formen von Phasendiagrammen:



Beispiel II: DTA einer wasserhaltigen Substanz



Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- ① Thermodynamische Klassifizierung
- ② Strukturelle Klassifizierung
- ③ Kinetische Klassifizierung

Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen

Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

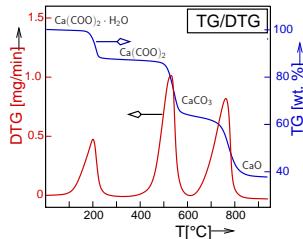
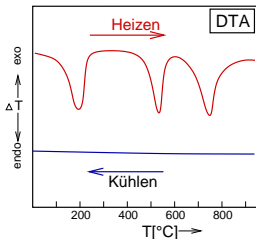
TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

DTA/TG-Kopplung

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



Thermodynamische Grundlagen (Wdh. PC-I)

Phasenumwandlungen (Einstoffsysteme)

Grundlagen, Klassifizierung

- ① Thermodynamische Klassifizierung
 - ② Strukturelle Klassifizierung
 - ③ Kinetische Klassifizierung
- Strukturchemische 'Regeln'

Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme)

$T - x$ -Diagramme von Zweikomponentensystemen
Drei- und mehrkomponentige Systeme

Thermische Analyse

Übersicht der Methoden

Apparatives, Experimentelles

TA/DTA/DSC: Effekte, Beispiele

DTA/TG-Kopplung

Zusammenfassung, Literatur

Zusammenfassung

- ▶ Phasendiagramme
 - ▶ Thermodynamik, Phasenregel \leftrightarrow 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

Literatur und Quellenangaben I

- ▶ **Grundlagen**
 - ▶ Lehrbücher der Physikalischen Chemie
 - ▶ A. R. West: Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Kap. 6.4 und 7, Wiley, 2014.
- ▶ **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**

Literatur und Quellenangaben II

- ▶ 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