

Hochschule Emden/Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers. Nr. 5 Nov. 2022
Mischphasenthermodynamik: Schmelzdiagramm (thermische Analyse)		

Allgemeine Grundlagen

Zustandsdiagramme, Phasenregel, thermodynamische Bedingungen für Phasengleichgewichte, Gefrierpunktserniedrigung

Grundlagen zum Versuch

Schmelzdiagramm bei Mischkristallbildung

Wenn zwei Stoffe im flüssigen **und** festen Zustand völlig mischbar sind, spricht man von "**Mischkristallbildung**". Während die Mischbarkeit im flüssigen Zustand sehr häufig ist, ist die Mischkristallbildung selten, sie ist an bestimmte Bedingungen geknüpft. So dürfen sich die Atom-, Ionen- bzw. Molekülradien der beiden Substanzen nur wenig unterscheiden.

Das System $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ergibt ein Schmelzdiagramm vom Typ "Mischkristallbildung mit Minimum" entsprechend der Abbildung. In Abhängigkeit von der Temperatur gibt die untere Kurve (Soliduskurve) die Zusammensetzung der Mischkristalle an, die obere Kurve (Liquiduskurve) die Zusammensetzung der Schmelze, die mit den Mischkristallen im Gleichgewicht steht.

Abkühlungskurve einer reinen Substanz

Lässt man die Schmelze einer reinen Substanz abkühlen und misst dabei deren Temperatur, so ergibt sich eine Abkühlungskurve der Form von Abbildung a (Abkühlungskurve einer reinen Substanz). Beim Erreichen der Schmelztemperatur T^* beginnt sich die Abkühlung wegen der freiwerdenden Kristallisationswärme zu verzögern. Die Temperatur bleibt konstant, solange Schmelze und Kristallinat koexistieren. Erst wenn die Kristallisation zu Ende ist, fällt die Temperatur weiter ab. Diese Temperaturkonstanz ("Haltepunkt") wird immer dann zu erwarten sein, wenn sich beim Phasenübergang die Zusammensetzungen der Phasen nicht ändern.

Abkühlungskurven bei Mischkristallbildung

Wenn zwei Stoffe **A** und **B** Mischkristalle bilden, so sind beim Erstarren die Zusammensetzungen von Schmelze und Kristallen verschieden (außer am Minimum in unserem Fall $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$).

Dadurch ändert sich während des Kristallisierens ständig die Zusammensetzung sowohl der Schmelze als auch der Mischkristalle, die mit ihr im Gleichgewicht stehen. Diese Änderung der Zusammensetzung während der Kristallisation hat zur Folge, dass es hier keinen konstanten Kristallisations- bzw. Schmelzpunkt gibt. Die Abkühlungskurve zeigt daher den Kristallisationsvorgang nicht durch einen Haltepunkt, sondern nur durch einen verlangsamteten Temperaturabfall an: Abb. b (Abkühlungskurve einer Mischung). Dabei entspricht der obere Knickpunkt dem Beginn der Kristallisation; er liefert einen Punkt der Liquiduskurve. Der untere Knickpunkt entspricht dem Ende der Kristallisation der vorgegebenen Mischung; er liefert einen Punkt der Soliduskurve.

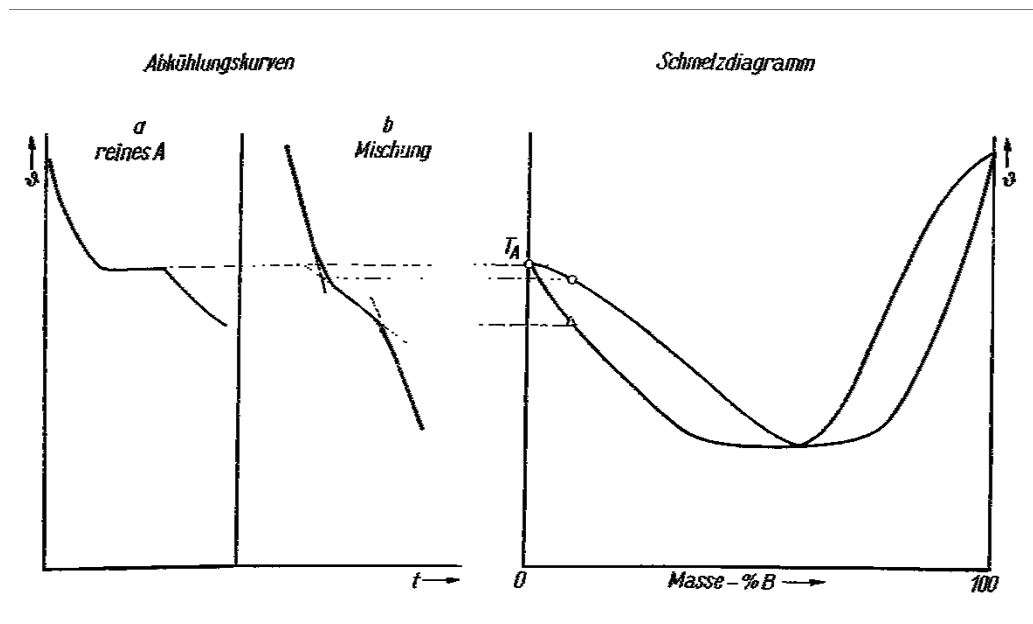


Abbildung: Schmelzdiagramm mit Mischkristallbildung

Aufgabenstellung

Bestimmen Sie experimentell

- die Temperaturen des Schmelzvorgangs von reinem NaNO_3 , reinem KNO_3 und von fünf Mischungen der beiden Salze!

Konstruieren Sie

- das Schmelzdiagramm.

Messprinzip

Die Lichttransmission eines Schmelzvorgangs beim Aufheizen wird über eine eingebaute Kamera gemessen, dadurch werden hauptsächlich folgende Temperaturen ermittelt:

- **Start of melt: Die Temperatur vom Beginn des Schmelzvorgangs**
- **End of melt (Clear point = Schmelzpunkt): Die Temperatur vom Ende des Schmelzvorgangs**

Der Schmelzvorgang wird automatisch beendet, wenn der Schmelzpunkt gefunden wurde.

Versuchsdurchführung

Proben für die Messung

Der Schmelzvorgang der folgenden Mischungen wird untersucht:

w(KNO ₃) [%]	0	20	40	54,5	60	90	100
Starttemp. in °C	300	255	217	215	215	215	328
Richtwerte T1 in °C	≈305	≈260	≈220	≈220	≈230	≈280	≈335
Richtwerte T2 in °C	≈310	≈280	≈225	≈225	≈235	≈300	≈340

Jede Probe wird **dreimal** gleichzeitig gemessen.

Befüllen der Schmelzpunktkapillaren

Zur Vorbereitung werden ca. 1/4 Spatel voll Substanz aus den Röhrcchen entnommen und gründlich fein gemörsert.

Die Kapillarröhrcchen werden mit dieser Substanz ca. 4 mm befüllt, indem die Kapillaren mit dem offenen Ende in die Substanz gestochen werden.

Damit die Substanz fest unten im Kapillarröhrcchen sitzt, werden die Röhrcchen anschließend mit dem Probenverdichter M-569 ca. 1 min lang verdichtet.

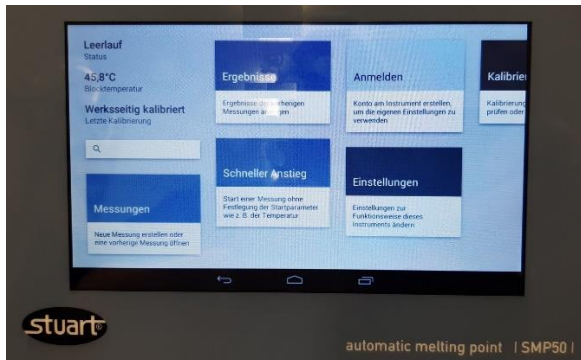
Vor der Messung ist die Kapillare mit einem Stück trockenen Stoff oder Papier außen zu säubern. Es dürfen keine Substanzreste oder Fingerabdrücke am Äußeren der Kapillare sein.

Der Mörser wird entleert, leicht feucht (nicht nass) ausgewischt und gründlich mit einem trockenen Papiertuch getrocknet. Die nächste Probe/Schmelzpunktröhrcchen darf während die Vormessung läuft vorbereitet werden. Mehr Proben dürfen noch nicht präpariert werden.

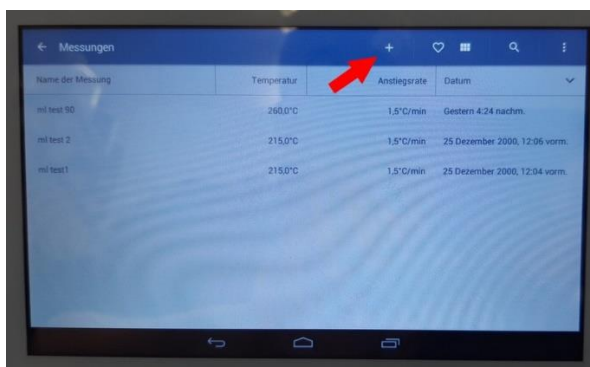
Bedienung des Schmelzpunktmessgerätes

Die Bedienung des Schmelzpunktmessgerätes erfolgt über einen Touch Screen Display. Bitte berühren Sie das Display nur mit sauberen und trockenen Fingern!

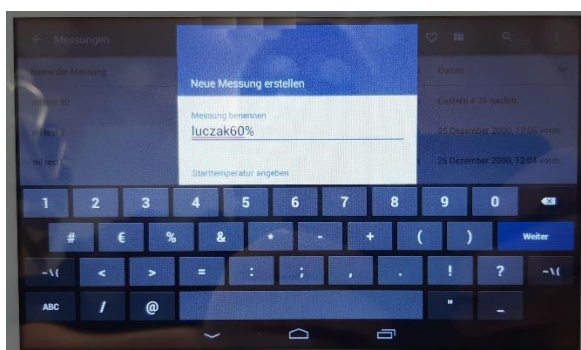
Nach dem Einschalten des Messgerätes warten Sie ca. 30 s ab, bis das Hauptmenü (Home) erscheint:



Wählen Sie zunächst "**Messungen**" (unten links):



Wählen Sie dann das kleine "+" (ganz oben leicht rechts von der Mitte) um eine neue Messung zu erstellen:

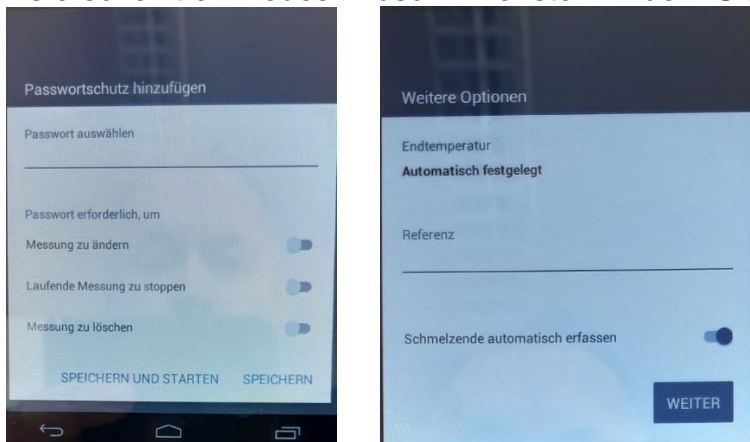


Hier können nun Daten für die Messung eingegeben werden:

- **Messung benennen:** Name Ihrer Proben (z.B. "40IhrNachname" für Probe 40% KNO₃) [weiter]

- **Starttemperatur angeben:** Die Start-Temperatur (Diese sind der vorherigen Tabelle zu entnehmen.) [weiter]
- **Anstiegsrate** (Aufheizrate): 1,5 °C / min) [weiter]

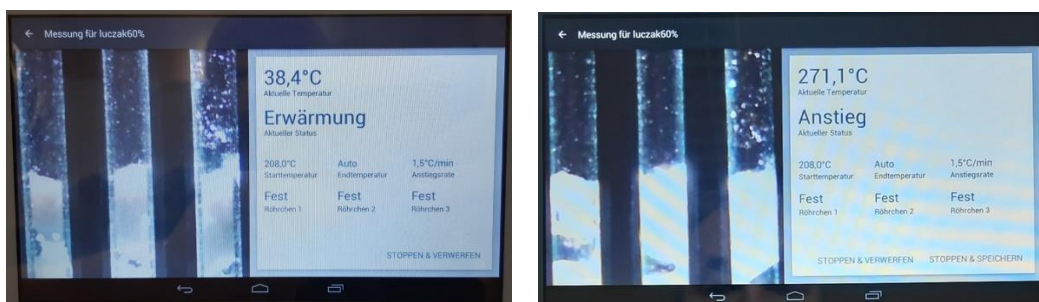
Es erscheint ein neues Bildschirmfenster. Ändern Sie hier nichts. Klicken [WEITER].



Bevor es weiter geht stellen Sie nun 3 Kapillarröhrchen (natürlich mit dem offenen Ende nach oben!) in den Sample Block/Schmelz-Modul und machen Sie den Deckel zu.

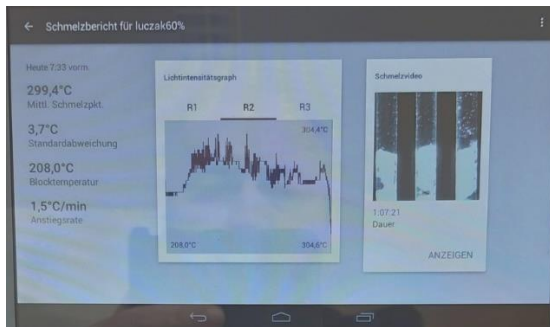
Weiter kommen Sie mit "**SPEICHERN und STARTEN**":

Das Gerät beginnt nun aufzuheizen. Beim Erreichen der Starttemperatur wird eine Stabilisierung abgewartet (ca. 2 min) und anschließend startet der Messvorgang mit der oben angegebenen Anstiegsrate.



Sie können nun den Schmelzvorgang auf dem Display beobachten. Beachten Sie, dass die Werte und der Status nur als Orientierung dienen, die tatsächlichen Werte werden erst nach Ende des Schmelzvorgangs ermittelt.

Wenn der Schmelzpunkt gefunden wurde (Ggf. mit OK bestätigen.), schaltet das Gerät automatisch auf den Schmelzbericht. Dort werden die statistischen Daten aufgelistet. Notieren Sie schon mal die für Sie wichtigen Temperaturen. Die ermittelten Daten werden automatisch im Gerät gespeichert (interner Speicher).



Der Schmelzvorgang darf selbstständig von Ihnen abgebrochen werden, wenn das Gerät den Schmelzpunkt nicht finden sollte und die Temperatur die Angaben in der Tabelle (Richtwerte T2 s.o.) um 10°C überschritten hat.

Unter "**ANZEIGEN**" unter den Bildern der 3 Röhrchen können Sie sich ggf. das Video ansehen. Die genauen Daten für den Schmelzvorgang

Röhrchen 1

 Schmelzbereich: 221,6°C bis 225,7°C
 Schmelzpunkt: 225,7°C

Röhrchen 2

 Schmelzbereich: 221,6°C bis 225,0°C
 Schmelzpunkt: 225,0°C

Röhrchen 3



 Schmelzbereich: 221,6°C bis 225,6°C
 Schmelzpunkt: 225,6°C

finden Sie nach dem Herunterladen der

Daten auf Ihren USB- Stick  und dem Auslesen des Inhalts am Computer.

Nach dem Herunterladen der Daten sind auf Ihrem USB-Stick für jede Messung 4 Dateien. Der Name besteht aus Ihrem vergebenen Probennamen, Datum (DDMMYYYY) und Uhrzeit (_hh_mm_ss) und den Endungen *.avi, *.csv, *.txt und *.xml.

- Die Datei *.avi enthält ein Video des Schmelzvorgangs. Ggf. können Sie später hier genauer das Beginnen und Enden des Schmelzvorgangs (Temperaturen) nachbestimmen.
- Die *.csv Datei enthält Daten der Lichtintensität der 3 Röhrchen als Funktion der Temperatur. (Es ist hier nicht nötig aber falls Sie die Datei doch nutzen möchten, öffnen Sie Sie zunächst mit dem Editor und ersetzen alle Kommas "," durch Semikolons ";" und anschließend alle Punkte "." durch Kommas. Danach erst dürfte sich die Datei mit Excel korrekt öffnen.)
- Die *.txt Datei enthält nähere Infos zu den Schmelzpunkten und Schmelzbereich. Hieraus entnehmen Sie sich wesentlichen Informationen für Ihre Auswertung.
- Die *.xml Datei ist hier nicht weiter wichtig.

Nach dem Schmelzvorgang schaltet der Ventilator automatisch ein, um das Gerät abzukühlen. Starten Sie die nächste Messung erst, wenn die Temperatur unter **150°C** gesunken ist! Mit  oder mehrfach  gelangen Sie wieder ins Hauptmenü für die nächste Messreihe.

Nach dem Messen

- Entnehmen Sie die Kapillaren dem Schmelzpunktmessgerät und geben Sie sie in das Entsorgungsgefäß hinein.
- Kopieren Sie die Video-Dateien auf Ihren Memory-Stick (USB)
- Entfernen Sie Glassplitter sowie Chemikalien auf Ihrem Arbeitsplatz.
- Schalten Sie das Gerät mit dem Netzschalter erst ab, wenn die Abkühlung ($T < 100\text{ °C}$) beendet ist.

Auswertung

Mit den ermittelten Temperaturen ist das Schmelzdiagramm (T-x-Diagramm, Temperatur-Molenbruch-Diagramm) anzufertigen.

Hinweis: Die Zusammensetzung der Mischungen sind als Massenanteil der Komponente KNO_3 angegeben: Z.B. $w(\text{KNO}_3) = 20\% = 0,2$. Sie sollen den Molenbruch x (= Stoffmengenanteil) an KNO_3 der Mischungen berechnen und auf der x-Achse darstellen.

Wie lautet die Formel für den Massenanteil, wie für den Molenbruch? Was haben Sie gegeben? Wie können Sie umrechnen?

Diskussion

Das Ergebnis ist **ausführlich** zu diskutieren (mind. eine halbe Seite!). Berücksichtigen Sie dabei die Theorie zu Schmelzdiagrammen. *Auf der Lektionsseite "Wie erfolgt die Abgabe?" finden Sie Leitfragen, die in einer Diskussion beantwortet werden müssen.*

Unter [Zusatzmaterial](#) finden Sie außerdem Literaturdaten zum Vergleich mit Ihren Ergebnissen.

Erstellen Sie ein Protokoll in einem Textverarbeitungsprogramm wie Word. Der Aufbau sollte wie folgt aussehen:

1. Aufgabenstellung
 - *darf aus dem Skript entnommen werden*
2. Durchführung
 - *ist in eigenen Worten wiederzugeben, nicht das Skript kopieren*
3. Messwerte
4. Auswertung
5. Diskussion
 - *diese sollte ausführlich erfolgen und Fragen beantwortet werden, wie: Welche Art Diagramm liegt genau vor?, Welche charakteristischen Punkte gibt es, evtl. mit Literaturwerten?, Welche charakteristischen Linien gibt es? ...)*

Laden Sie das **Protokoll als Word-Datei sowie die Excel-Tabelle** bei Moodle unter Versuch PC05 hoch.

Zubehör

KNO₃
NaNO₃

Automatisches Schmelzpunktmessgerät SMP50
Probenverdichter M-569
Mörser
Kapillarröhrchen SMP 10/1 (VE 100 / einseitig verschlossen / VWR-Best-Nr.: 621-2016)