

Versuch P1. Bestimmung eines Schmelzdiagramms durch thermische Analyse (V. 4.0)

I Ziel des Versuches

Für 8 vorbereitete Gemische des Systems Naphthalin/Diphenyl sind Erstarrungskurven aufzunehmen. Aus diesen Kurven sind die Werte $T_{\text{Schmelzpunkt}}$ und $T_{\text{Eutektikum}}$ für das Schmelzdiagramm zu entnehmen.

II Theoretischer Hintergrund

Ein Schmelzdiagramm zeigt die Abhängigkeit des Schmelzpunktes einer binären Mischung $T_{\text{schm}} = f(x)$ von deren Zusammensetzung bei konstantem Druck, üblicherweise bei $p = 1,013 \text{ bar}$. Recht einfache Schmelzdiagramme zeigen 2-Komponenten-Systeme mit vollständiger Mischbarkeit in der flüssigen Phase (Schmelze) und Nichtmischbarkeit im festen Zustand (keine Mischkristallbildung). Das Schmelzdiagramm für ein derartiges einfaches System ist in Abbildung 1 dargestellt.

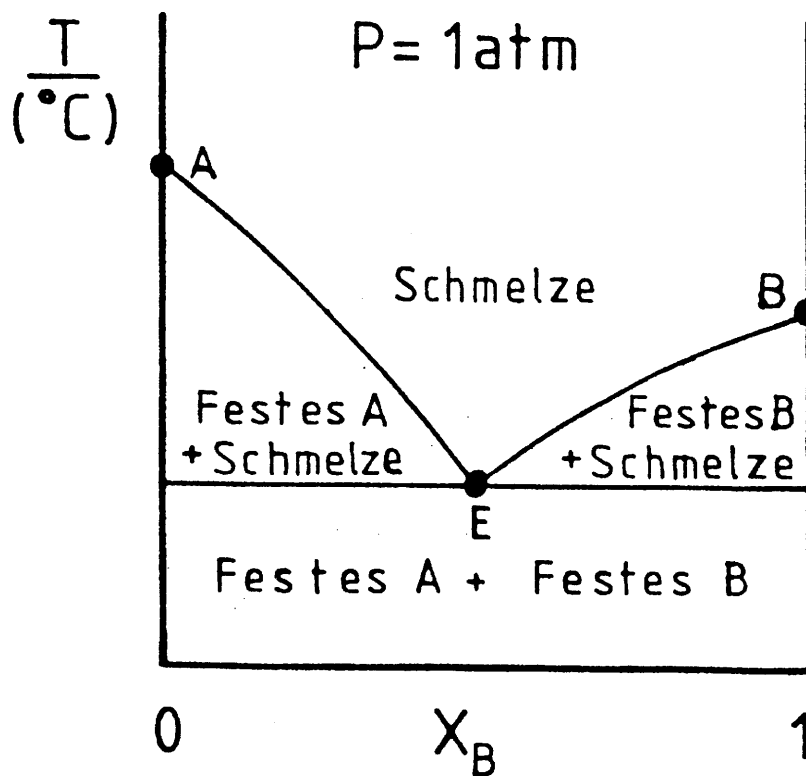


Abb. 1: Schmelzdiagramm für ein binäres Gemisch mit Eutektikum ohne Mischkristallbildung.

Die Schmelzkurven AE bzw. BE geben für jede Zusammensetzung die Gleichgewichtstemperatur zwischen der Schmelze und einer festen Phase an. Am eutektischen Punkt E (T_E ; x_E) befinden sich alle drei Phasen im Gleichgewicht.

Experimentell lassen sich Schmelzdiagramme durch die Messung von Abkühlungskurven erhalten. Dazu kühlt man verschiedene Mischungen langsam ab und trägt die gemessene Temperatur der Mischung als Funktion der Zeit auf. Da beim Erstarren Wärme frei wird, verlangsamt sich die Temperaturabnahme des Systems bei einer gleichmäßigen Wärmeabgabe sprunghaft, sobald die Erstarrungstemperatur erreicht ist. Bei reinen Stoffen und am eutektischen Punkt bleibt dann die Temperatur einige Zeit konstant. Bei jeder anderen Zusammensetzung der Mischung erhält man beim Eintreten des Schmelzens bzw. Erstarrens nur einen Knickpunkt in der Abkühlungskurve. Für einen reinen Stoff A, dessen feste Phase mit einer idealen Lösung von A in einer anderen Substanz im Gleichgewicht steht, gilt die Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_A = \mu_{sA}^0 = \mu_{lA}^0 + RT \ln x_A \quad (1)$$

Man erhält näherungsweise für die Temperaturabhängigkeit des Molenbruchs x_A des Gelösten:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A^0}{R} \left[\left(\frac{1}{T_A^0} \right) - \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (2)$$

mit ΔH_A^0 = molare Schmelzenthalpie von A und T_A^0 = Schmelzpunkt der reinen Substanz A.

III **Stichworte zum theoretischen Hintergrund**

- Abkühlungskurven für reine Stoffe und binäre Mischungen
- Newtonsches Abkühlungsgesetz
- Zustandsdiagramme binärer Mischungen mit flüssigen und festen Phasen mit und ohne Mischkristallbildung, Mischungslücken, Mischkristalle und Kristallgemische
- Eutektikum, Schmelzpunkt, Gefrierpunktserniedrigung
- Gibbssche Phasenregel
- Temperaturabhängigkeit des Molenbruchs des gelösten Stoffs in einem binären System mit Ableitung

- Verwendung von Schmelzdiagrammen
- chemisches Potential von reinen und gemischten Phasen

V Versuchsbeschreibung und -durchführung

Die vorbereiteten Substanzgemische werden im Wasserbad verflüssigt und in der unten gezeigten Apparatur gehalten. Ein Rührmotor sorgt für eine gleichmäßige Durchmischung während des Abkühlungsvorganges. Die Temperaturen werden mittels eines Temperatur-Dataloggers aufgezeichnet und nach Beendigung der Messung mit einem PC graphisch ausgedruckt.

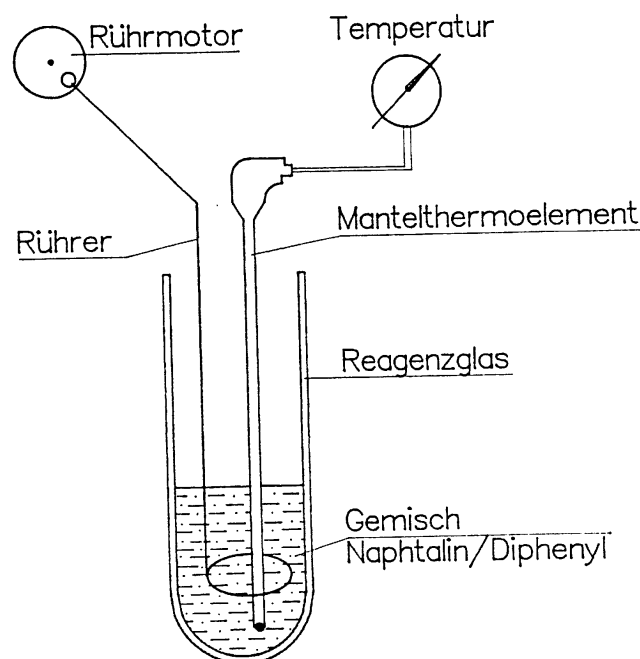


Abb. 2: Versuchsaufbau zur Bestimmung von Schmelzdiagrammen durch thermische Analyse.

Acht Gemische bestehend aus je 5 g Substanz mit unterschiedlichen Anteilen an Naphthalin und Diphenyl sind bereits zur Messung vorbereitet. Der Datalogger wird über die grüne Taste links oben eingeschaltet. Die Stoffmengenanteile für jede Probe sind einer im Praktikum ausliegenden Liste zu entnehmen. Das zu vermessende Gemisch wird im Wasserbad erhitzt, bis es geschmolzen ist (d.h. nicht bis 100°C!) und in die Apparatur eingebaut. (vgl. Abb.2). Falls beim Einbauen das Gemisch am Rührer wieder auskristallisiert kann es kurz mit einem kleinen Becherglas mit heißem Wasser erwärmt und wieder verflüssigt werden. Jetzt wird die Temperaturdaten Aufnahme durch Drücken der Log Taste am Datalogger gestartet (im Display leuchtet rechts unten das Datenaufnahmesymbol). Während die Schmelze

gleichmäßig durchrührt wird, wird die von einem Thermoelement gemessene Thermospannung auf dem Datalogger mit einem Messintervall von 1 sec. gespeichert. Die vier Gemische, in denen keine Komponente im großen Überschuss vorliegt, werden bis zum Erreichen des eutektischen Punktes vermessen. Die Temperaturdaten Aufnahme kann durch neuerliches Drücken der Log Taste beendet werden.

Da die Schmelzen bei der Aufnahme der Erstarrungskurven in aller Regel unterkühlt werden, muss die Erstarrungstemperatur durch eine geeignete Extrapolation ermittelt werden (vgl. Abbildung 3).

Erhitzen Sie alle Gemische im Wasserbad nur bis nahe über den Erstarrungspunkt der Gemische und kochen Sie vor allem nicht alle Gemische in siedendem Wasser. Dadurch können sich die Gemischzusammensetzungen ändern und darüber hinaus verlieren Sie unnötig Zeit bei der Aufnahme der Erstarrungskurven.

Die Temperaturdaten werden schließlich unter Anleitung des Assistenten über Bluetooth auf den PC übertragen, mit Excel bearbeitet und als Graphik zur weiteren Auswertung ausgedruckt.

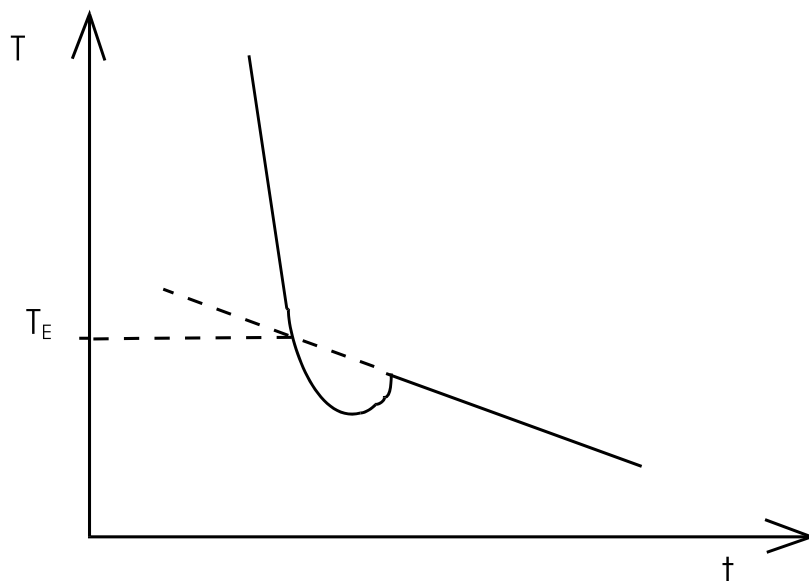


Abb.3: Bestimmung des Erstarrungspunktes aus den experimentellen Abkühlungskurven.

VI a) Auswertung während des Versuchtages

1. Aus den Erstarrungskurven ist das Schmelzdiagramm des Systems zu erstellen.
2. Der eutektische Punkt ist zu ermitteln. Die Schmelztemperatur des Eutektikums ist aus dem Schmelzdiagramm zu ermitteln.

3. Berechnen Sie nach Gleichung (2) die Erstarrungspunkte für die vermessenen Gemische und tragen Sie diese ebenfalls in das Schmelzdiagramm ein.

b) Auswertung nach dem Versuchstag

1. Überprüfen Sie die Schmelzpunkte der reinen Substanzen anhand von Literaturwerten.
2. Diskutieren Sie die Abkühlungskurven.
3. Bestimmen Sie aus den gemessenen Daten die Schmelzenthalpien für Naphthalin und Diphenyl anhand einer Auftragung von $1/T$ gegen $\ln(x)$ (Gl.2).
4. Vergleichen Sie den experimentell bestimmten eutektischen Punkt mit dem berechneten und mit Literaturwerten (Literaturseite an Bericht anheften).

VII Materialien

(Handbook of Chemistry and Physics, 70th Ed., CRC Press, Boca Raton, USA)

1. Verwendete Chemikalien

Substanz	$\rho(20^\circ\text{C}) [\text{g cm}^{-3}]$	$T_{\text{Schm}} [^\circ\text{C}]$	$\Delta H_{\text{Schm}}^0 [\text{kJ mol}^{-1}]$
Naphthalin	0,9625	80,5	19,123
Diphenyl	0,8860	71	18,601

Naphthalin



Signalwort: Achtung

Gefahrenbezeichnung(en)

H228: Entzündbarer Feststoff.

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen.

H410: Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Vorsichtsmaßnahmen

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P301 + P312 + P330: BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen. Mund ausspülen.

P370 + P378

Bei Brand: Löschpulver oder Trockensand zum Löschen verwenden.

Diphenyl

Signalwort: Achtung



Gefahrenbezeichnung(en)

H315: Verursacht Hautreizungen.

H319: Verursacht schwere Augenreizung.

H335: Kann die Atemwege reizen.

H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

Vorsichtsmaßnahmen

P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

2. Literaturwerte von T_E und x_E in:

Gallus J, Meister EC, J.Chem.Ed., **78**, 961-4, 2001

Versuch P1

Messprotokoll

„Bestimmung eines Schmelzdiagramms durch thermische Analyse“

Gruppe	Umgebungstemp.[°C]	Datum/ Stempel
Name	Umgebungsdruck [mbar]	

#	<i>m (Biphenyl) [g]</i>	<i>m (Naphtalin) [g]</i>	<i>Molenbruch [-]</i>	<i>T_{Schmelzpunkt} [K]</i>	<i>T_{Eutektikum} [K]</i>