

GEFTA-Fortbildungskurs „Praxis der Untersuchung von Phasenübergängen“
Ansbach, 30./31.10.2001

Schmelze und Zersetzung

Dr. Steffen Neuenfeld, Zentrale Verfahrensentwicklung



Schmelze und Zersetzung

- Zersetzung in der Schmelze

Lage des Schmelzsignals relativ unverändert
starke Überlagerung des Schmelzsignals

- Pseudoschmelzen

Zersetzung unter Bildung flüssiger Zersetzungsprodukte
starke Heizratenabhängigkeit

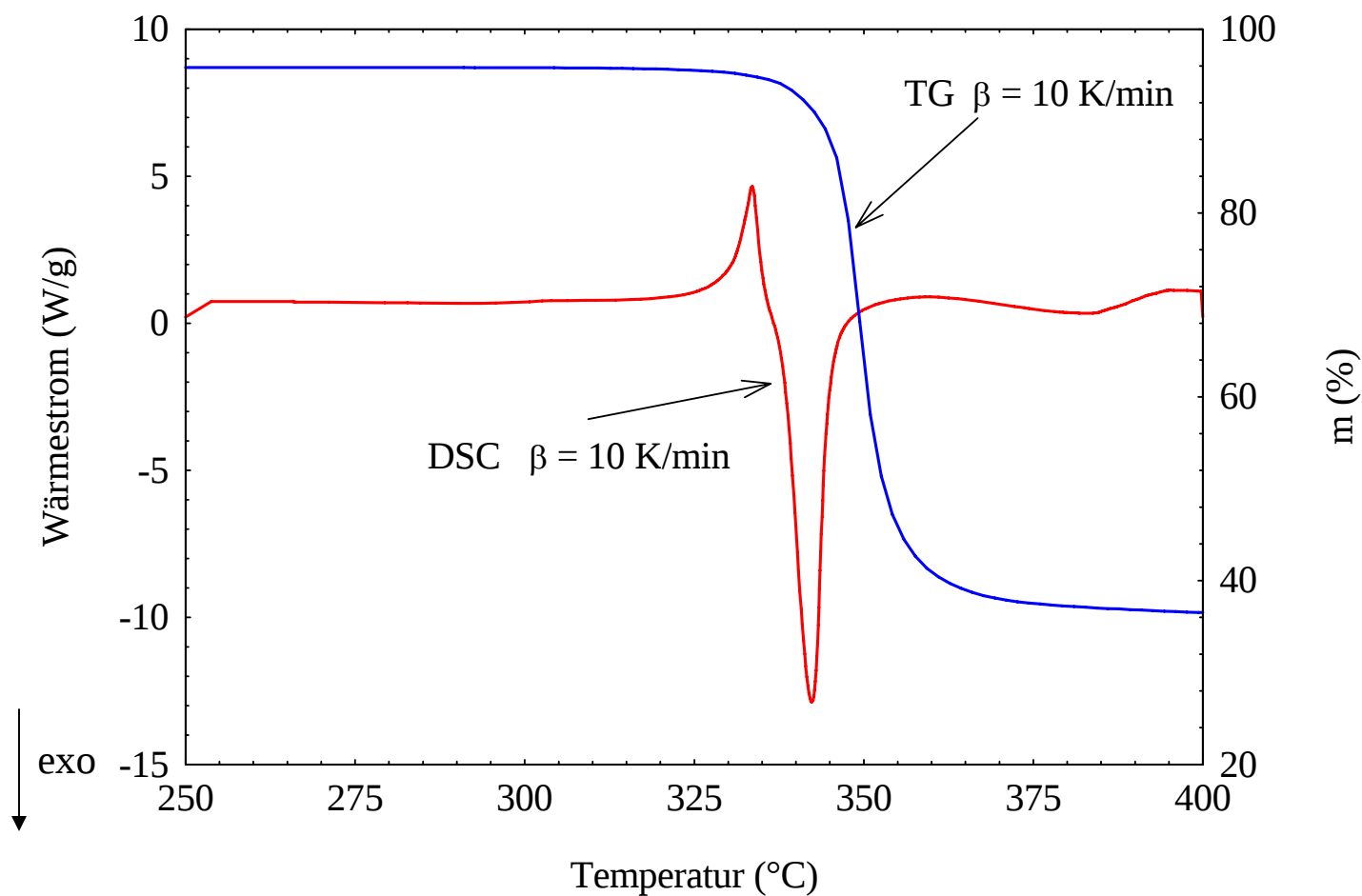
- Zersetzung im Festkörper

Bildung von Verunreinigungen während des Aufheizens
führen zur Schmelzpunktsdepression
Zeit- bzw. Heizratenabhängigkeit

- Schmelze von Hydraten/Solvaten

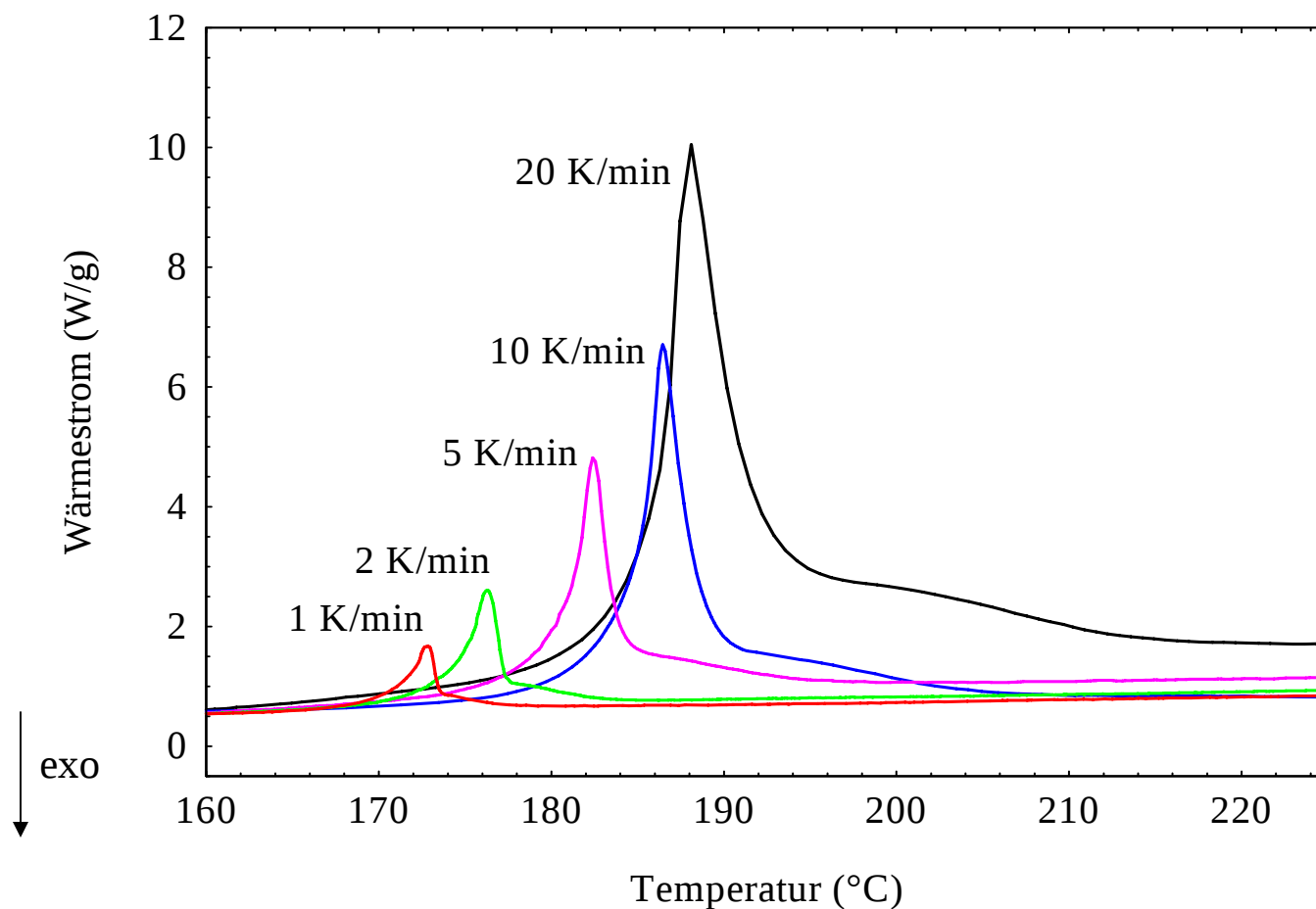
Wasser- bzw. Lösungsmittelabgabe in der Schmelze
Verdampfungs- oder Auflöseprozesse (z.B. $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Überlagerung von Schmelze und Zersetzung - Beispiel EMD 94246



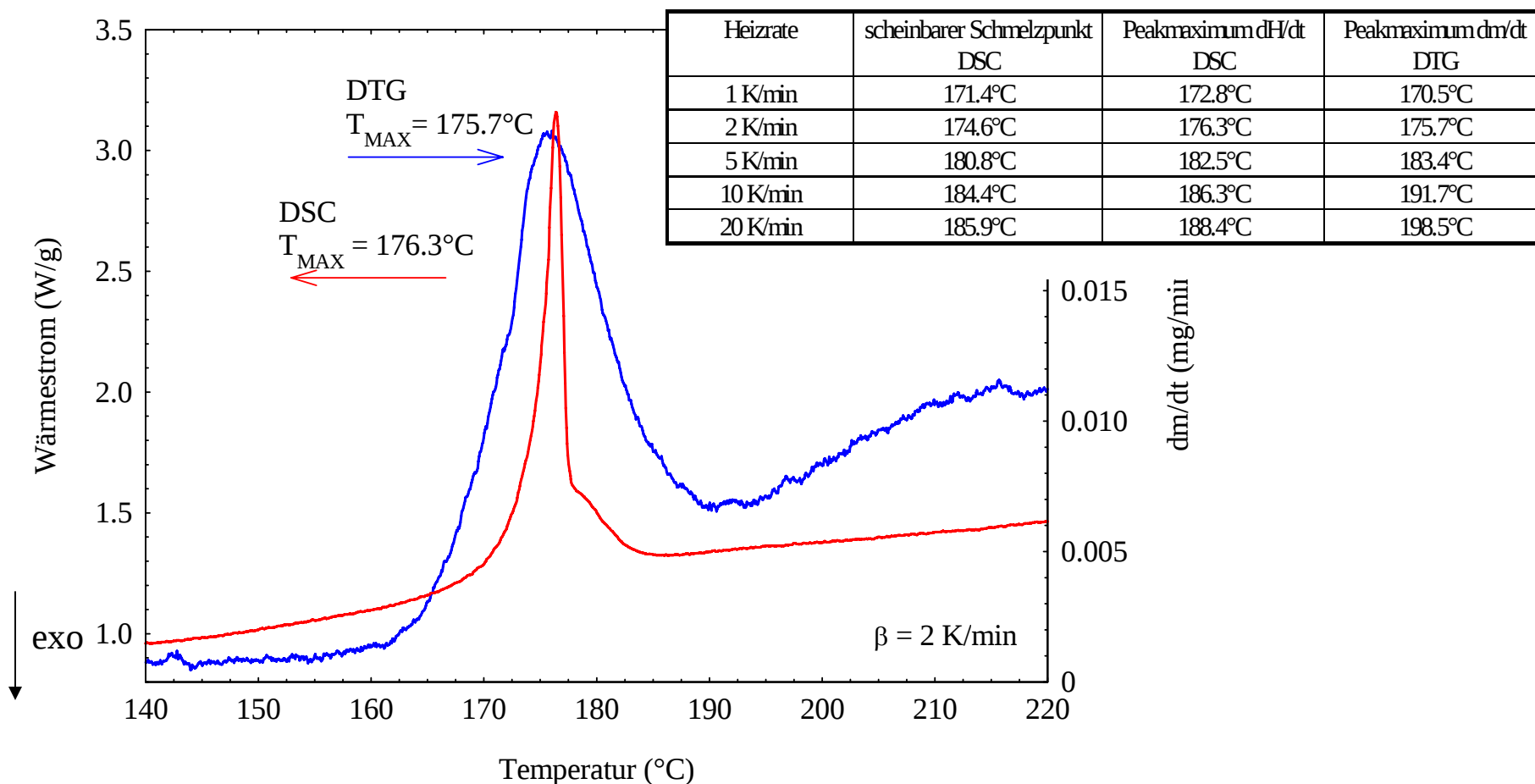
Scheinbare Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Heizrate

Beispiel EMD 86006



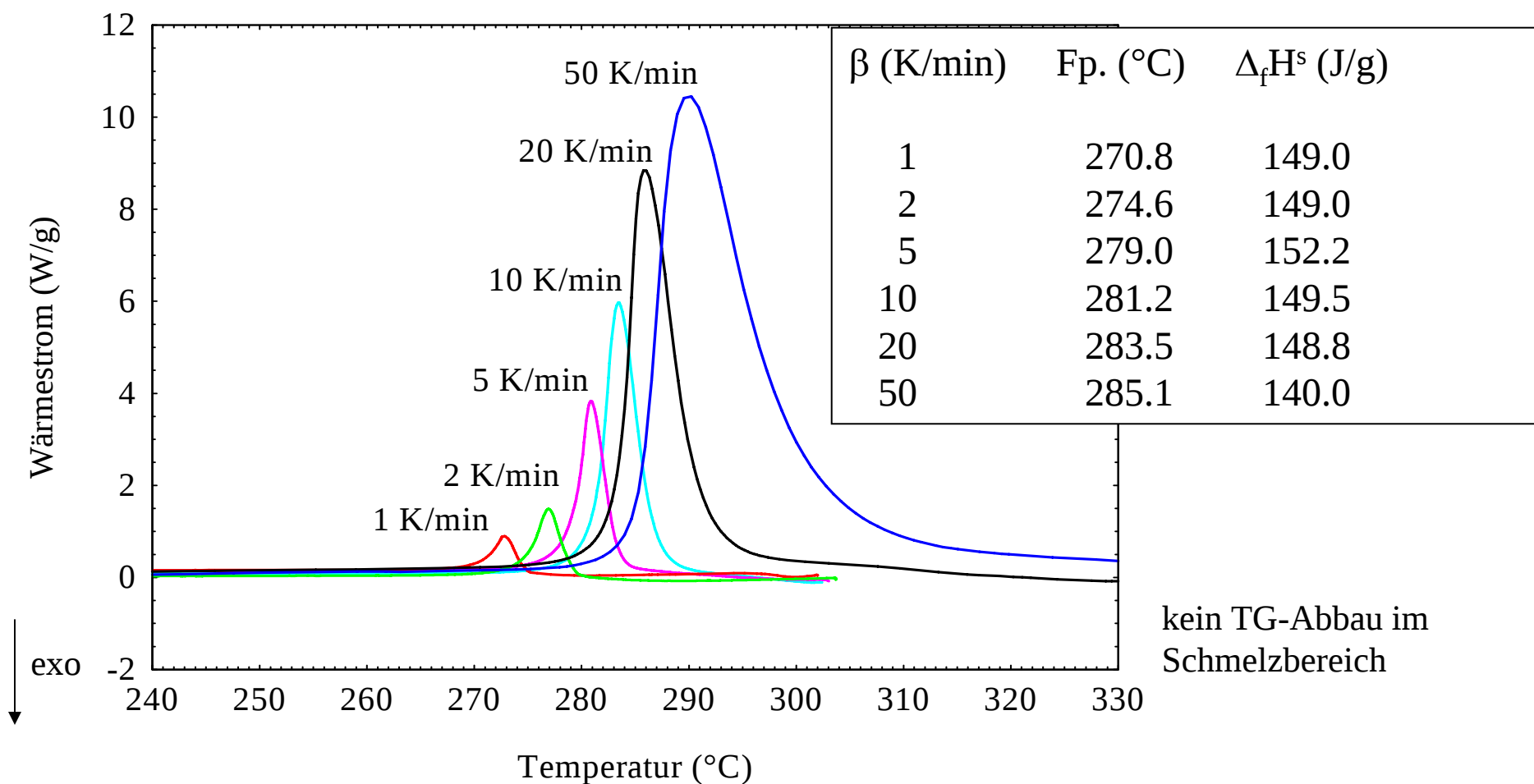
Scheinbare Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Heizrate

Beispiel EMD 86006



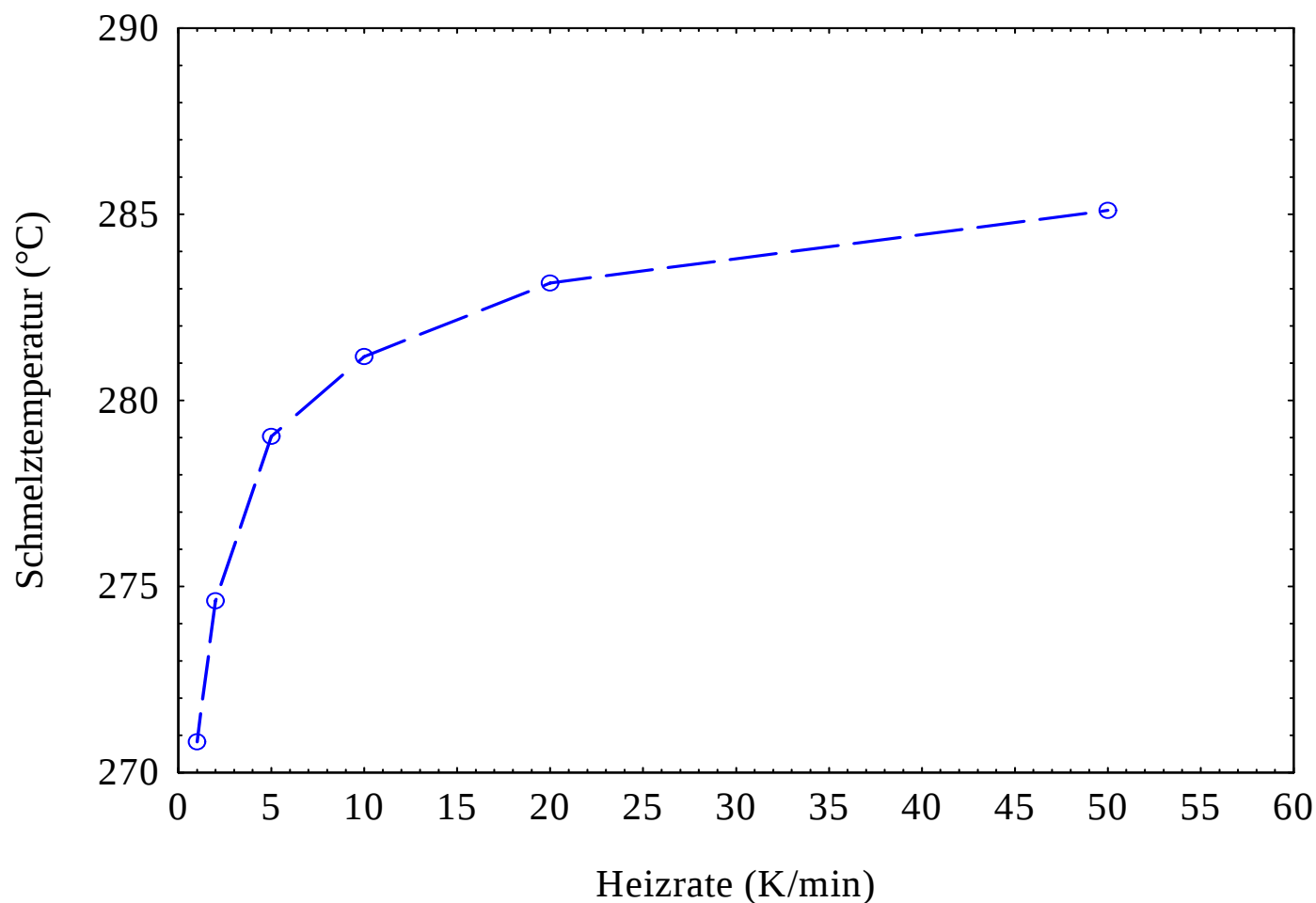
Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Heizrate

Beispiel EMD 96785



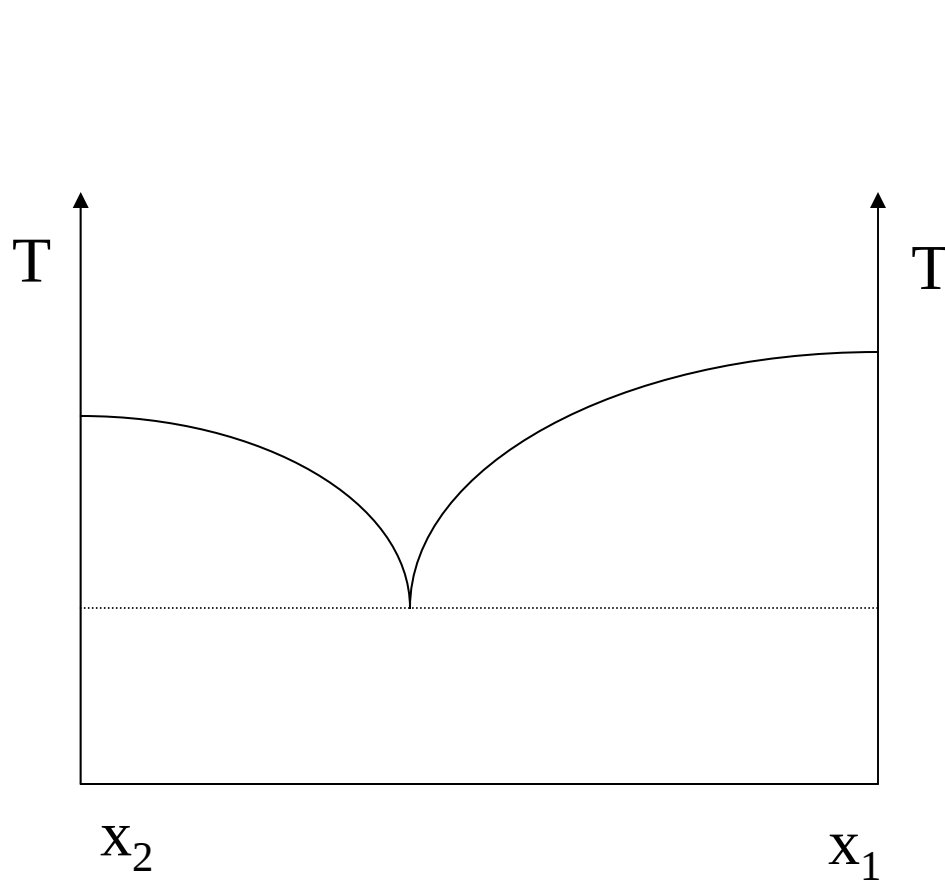
Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Heizrate

Beispiel EMD 96785



Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Heizrate

Schröder-van-Laar Gleichung



$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_f} - \frac{R}{\Delta_f H} \ln x$$

$\ln x = f(\beta)$

$$\ln x = \frac{\Delta_f H}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

T - beobachteter Schmelzpunkt

T_f - Reinschmelzpunkt

x - Gehalt Ausgangskomponente

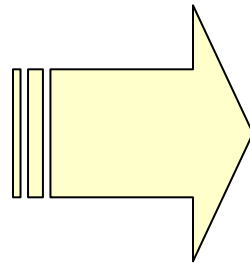
$\Delta_f H$ - Schmelzenthalpie

Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Heizrate Zersetzungskinetik

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot f(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot f(\alpha)$$

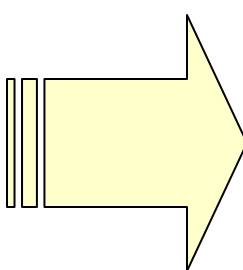
$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_A}{RT}} dT$$



Modell: Reaktion 1. Ordnung, $x = 1 - \alpha$

Temperaturintegral: Näherung nach Doyle

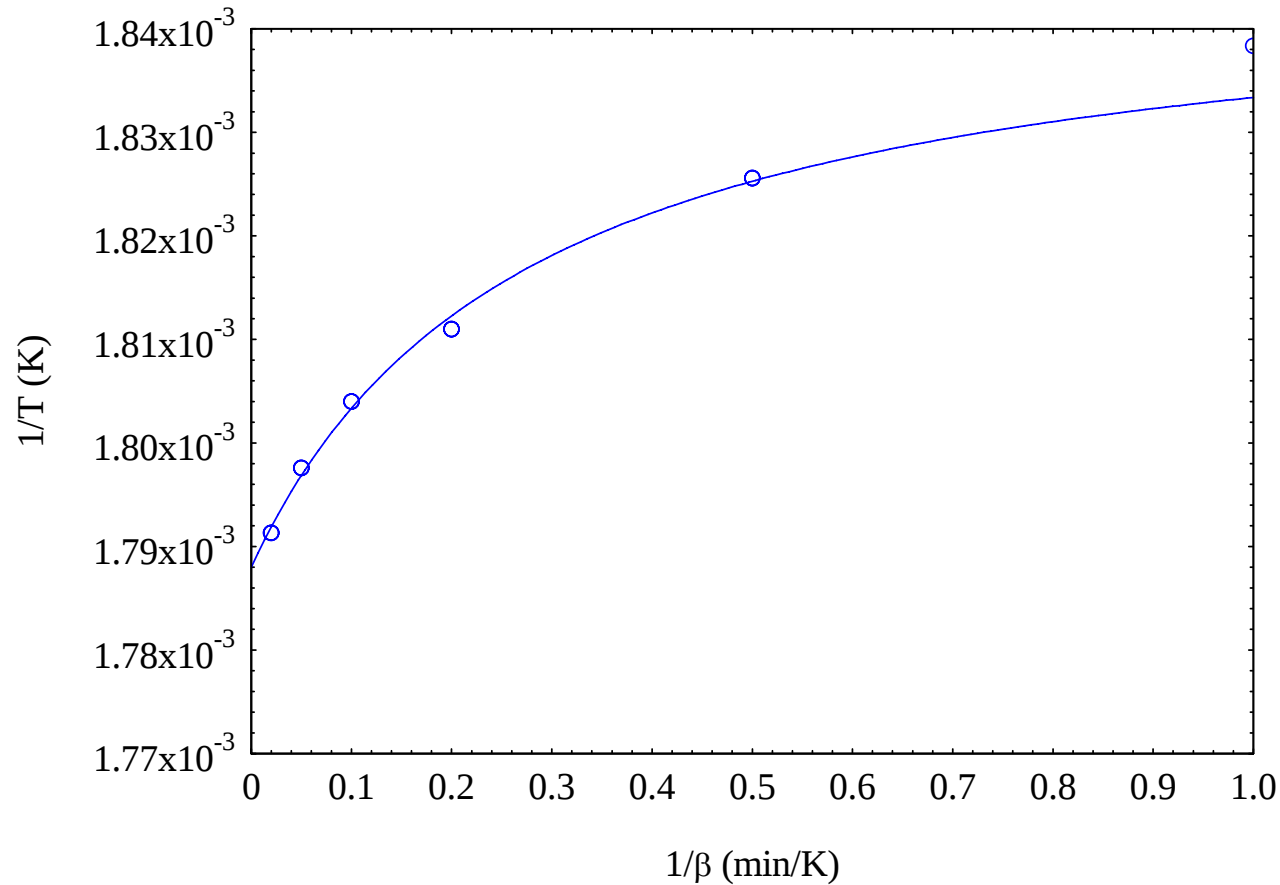
$$\ln x = \frac{AE_A}{\beta R} \left(-5.3305 + 1.052 \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \right)$$



$$\frac{1}{T} = \frac{5.3305 \frac{E_A A}{\Delta_f H} \cdot \frac{1}{\beta} + \frac{1}{T_f}}{1 + 1.052 \frac{E_A^2 A}{R \Delta_f H} \cdot \frac{1}{\beta}}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{a_1 + a_2 \frac{1}{\beta}}{1 + a_3 \frac{1}{\beta}} \quad \text{mit} \quad a_1 = \frac{1}{T_f}$$

Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Heizrate - Abschätzung des wahren Schmelzpunkts -



EMD 96785

$$T_{\beta \rightarrow \infty} = 182^{\circ}\text{C}$$