

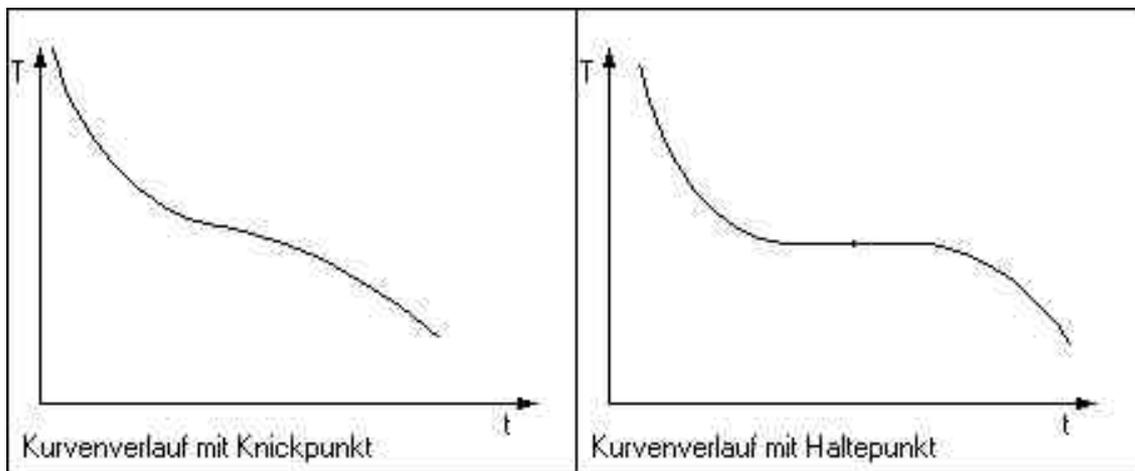
Protokoll

- Darstellung von Cu_2Sb -

Theorie:

Mittels thermischer Analyse ist es möglich, das Verhalten von Mischungen von verschiedenen Metallen genauer zu untersuchen. Dazu stellt man eine Mischung in verschiedenen Anteilen her (z.B. 1 Teil A und 2 Teile B) und erhitzt die Probe bis zu vollständigen Schmelze. Diese lässt man nun abkühlen und beobachtet dabei fortlaufend die Temperatur der Probe.

Dabei lassen sich zwei charakteristische Kurvenverläufe für die Temperatur feststellen:

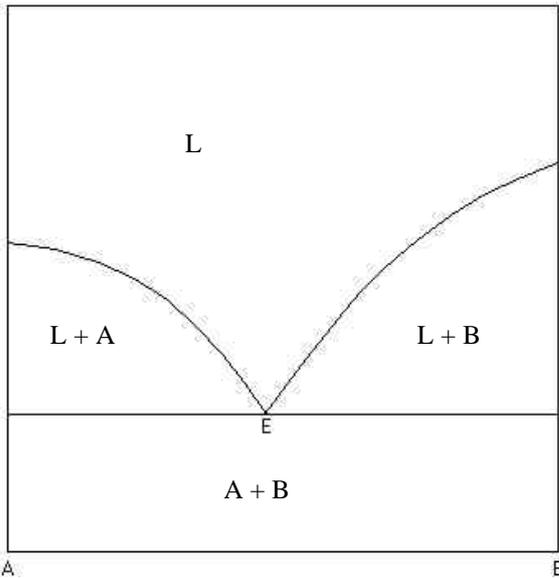


Der Verlauf mit dem Haltepunkt lässt sich leicht erklären: ab einer bestimmten Temperatur fallen Kristalle von A und B aus. Durch die Gitterbildung wird Wärme frei und die Temperatur somit konstant gehalten, solange bis sich keine Kristalle mehr bilden und die Temperatur weiter sinkt.

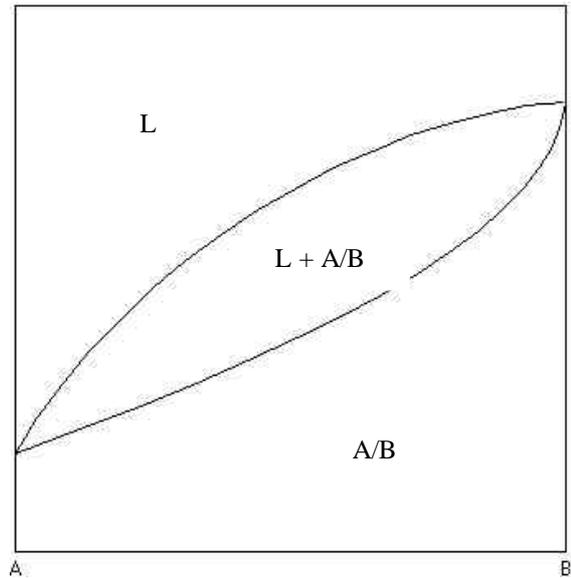
Diese Erklärung trifft auch auf den Haltepunkt zu, nur das hier neben den Kristallen noch eine Schmelze vorliegt, die sich weiterhin abkühlt. Aufgrund der freiwerdenden Wärme ist der Abfall der Temperaturkurve allerdings nicht mehr so stark wie zuvor, die Kurve flacht ab.

Nimmt man die Thermoanalyse für die verschiedensten Gemische von A und B vor, so lassen sich die Informationen in einem Diagramm vereinen, dem sogenannten Zustandsdiagramm.

Es lassen sich nun verschiedene Grundtypen an relativ einfachen Diagrammen erkennen, die sich nachher zu den meist komplizierteren Diagrammen zusammensetzen, die z.B. für Metallurgen zur Herstellung von Legierungen mit besonders guten Stoffeigenschaften von Bedeutung sind.



(a) Vollständig mischbar im flüssigen und vollständig unmischbar im festen Zustand



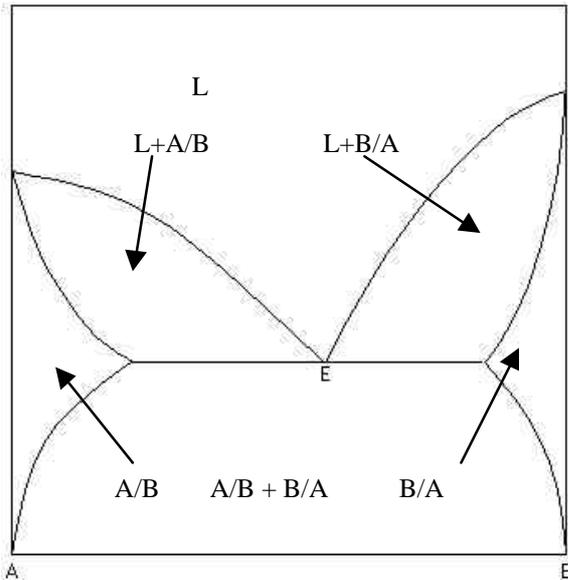
(b) Vollständig mischbar im flüssigen und im festen Zustand

In den Diagrammen sind die Stoffmengen an A und B in Atomprozent auf der Abszisse abgetragen, die Ordinate enthält die Temperaturskala. Die Kurve, die die Schmelze abgrenzt nennt sich Liquiduskurve, die die den Feststoff abgrenzt Soliduskurve.

Sind zwei Stoffe in der Schmelze mischbar, im Festen aber nicht, so ergibt sich das Diagramm (a). Liegen zum Beispiel 1 Teil A und 2 Teile B in der Schmelze vor, und senkt man die Temperatur, so kommt man irgendwann in den Bereich, wo eine Abscheidung von Kristallen beginnt. Es fallen jetzt reine Kristalle des Stoffes A aus und die Zusammensetzung der Lösung verändert sich, sie verarmt an A (in der Thermoanalyse erkennbar an durch einen Knickpunkt). Damit „rutscht“ man die linke Kurve im Diagramm herunter auf den Punkt E zu. Hier scheiden sich nebeneinander solange Kristalle von A und B ab, bis keine Schmelze mehr vorhanden ist (in der Thermoanalyse erkennbar durch einen Haltepunkt). Der Punkt E wird wegen seines niedrigen Schmelzpunktes Eutektikum genannt.

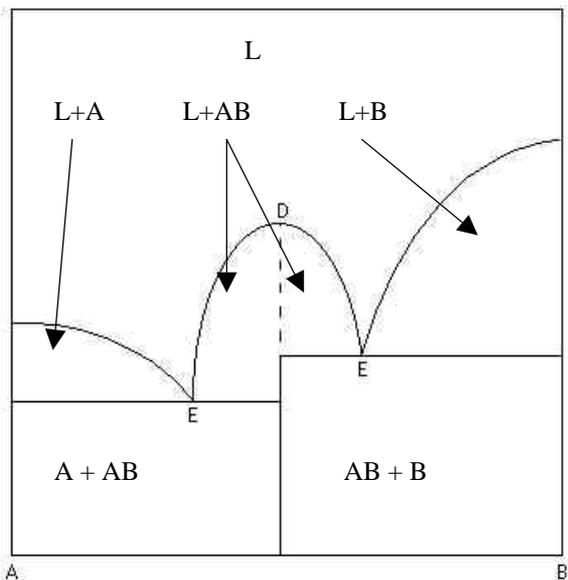
Sind die Stoffe auch im Festen vollständig mischbar, so entsteht ein Diagramm der Form (b). Der Unterschied besteht nun darin, dass sich verschiedenste Kristalle der Form A/B mit jeder beliebigen Konzentration an A und B bilden können.

Besteht nur eine begrenzte Mischbarkeit des Systems, ist also nur wenig B in viel A löslich und /oder umgekehrt, so bildet sich eine Mischungslücke aus. Im Bereich der Lücke kristallisieren dann wieder wie in (a) A und B nebeneinander aus, allerdings mit dem Unterschied, dass jetzt der Stoff A ein wenig B enthält und umgekehrt.

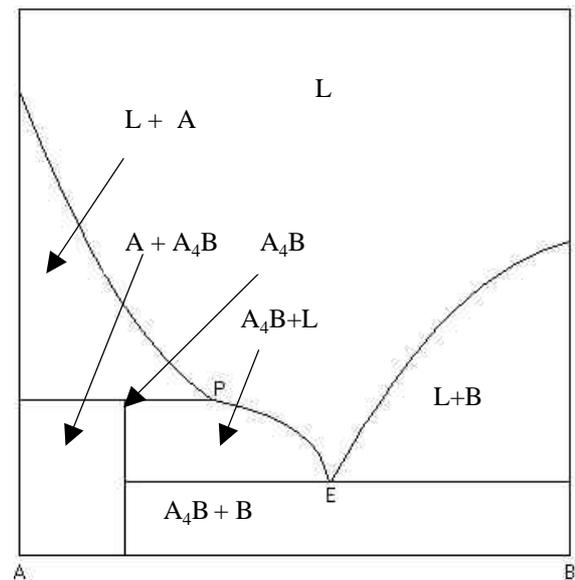


(c) Vollständig mischbar im flüssigen, begrenzt mischbar im festen Zustand

Nun können A und B noch stöchiometrische Verbindungen miteinander eingehen, für diesen Fall gibt es zwei weitere Diagrammarten.



(d) Mit Verbindungsbildung, kongruent schmelzend



(e) Mit Verbindungsbildung, ingongruent schmelzend

Diagramm (d) lässt sich durch eine Vertikale im Punkt D spalten, so dass zwei Typen von (a) entstehen, einmal das Diagramm „Mischbar in Schmelze, unmischbar im Festen“ für A mit AB und einmal für AB mit B. Der Punkt D wird aufgrund seiner hochschmelzenden Eigenschaften Dystektikum genannt.

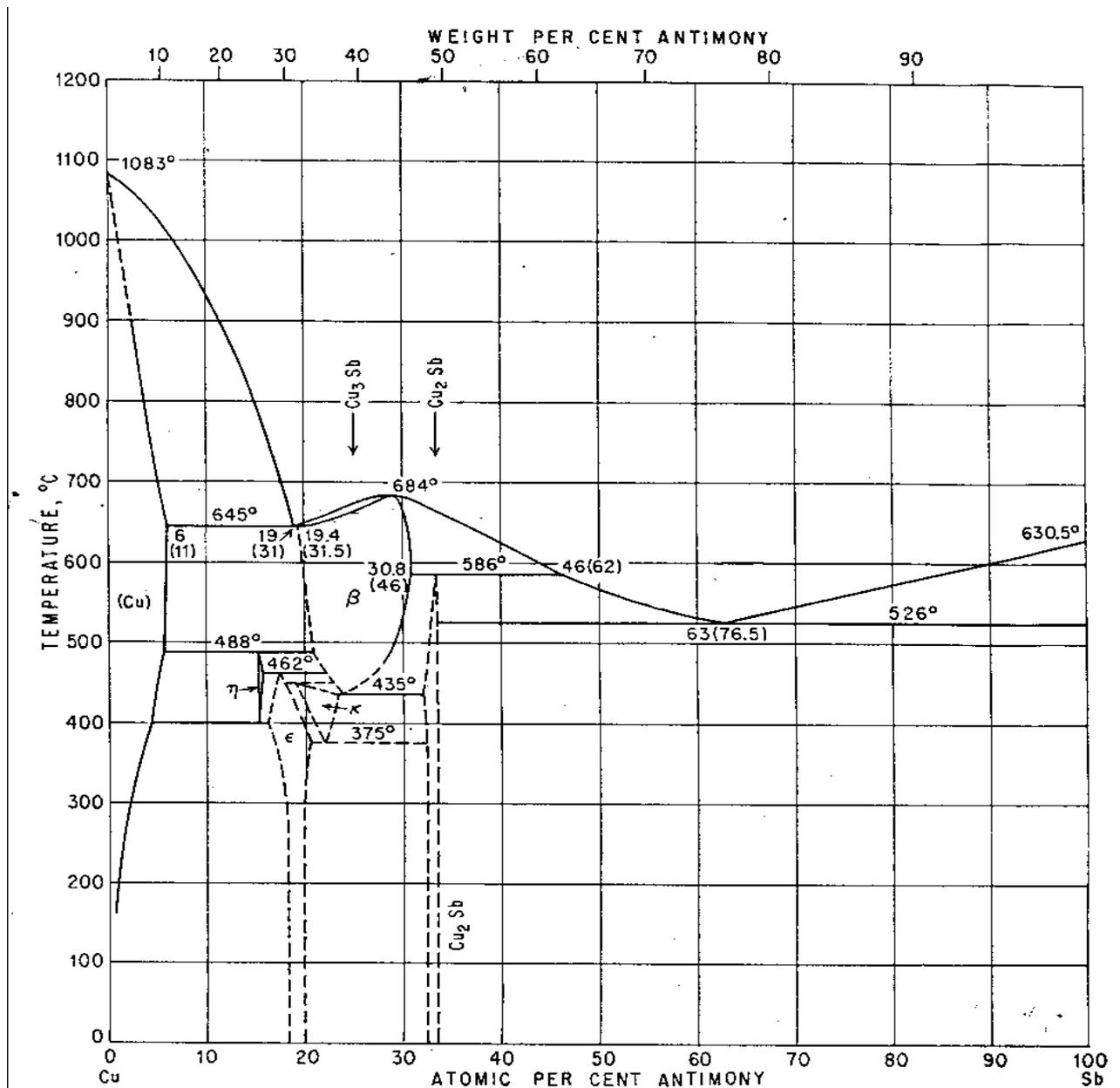
Innerhalb einer festen Phase kann es auch zu einer Verbindungsbildung kommen, wie in (e). Hier entsteht die Verbindung A_4B . Kühlt man also eine Schmelze von 75at% A und 25at% B ab, so scheidet sich nicht A ab, sondern A_4B und die Schmelze verarmt in etwas geringerer Masse an A als sie es tun

würde, wenn reines A ausfallen würde. Deshalb die geringere Steigung der Kurve PE. Der Punkt P wird Peritektikum genannt. Er liegt bei der Temperatur oberhalb derer A_4B nicht mehr stabil ist und in A und Schmelze zerfällt.

Will man nun die Komponente A_4B herstellen, so muss man ein bestimmtes Vorgehen einhalten. Würde man einfach ein Gemisch aus 80at% A und 20at% B schmelzen und langsam abkühlen lassen, so fiele, wie im Diagramm erkennbar, A aus und würde auf das Eutektikum zu rutschen. Am Peritektikum fiele dann A_4B aus und schliesslich am Eutektikum zusätzlich noch B. Die Verbindung A_4B liesse sich nicht sauber herstellen.

Schreckt man die Schmelze aber direkt auf eine entsprechend niedrige Temperatur ab und hält diese Temperatur eine zeitlang bei, so bildet sich nur A_4B , das unter diesen Bedingungen stabil ist. Meist ist die gewünschte Phase auch in einem grösseren Bereich stabil, nicht wie hier nur auf einer einzigen Linie, so dass Temperatur und Zusammensetzung ein wenig schwanken dürfen, was das experimentieren vereinfacht.

Experimenteller Teil:



Anhand der Abbildung sieht man, dass oberhalb von $\sim 160^\circ\text{C}$ Sb in Cu begrenzt löslich ist, umgekehrt aber Cu in Sb bei keiner Temperatur.

Stabil bei Raumtemperatur sind nur Cu, die β -Phase, das Cu_2Sb und Sb. Oberhalb von $\sim 380^\circ\text{C}$ gibt es zusätzliche Phasen für verschiedene Zusammensetzungen, die sich aber beim Abkühlen zersetzen.

Herzustellen ist die Legierung Cu_2Sb bei $\sim 33\text{at}\%$ Sb und $\sim 66\text{at}\%$ Cu, stabil zwischen 0°C und 568°C .

Die Vorgehensweise entspricht dem bereits geschilderten.

Ansatz:

Antimon, Sb:	4,8g	39,42mmol (~1)
Kupfer, Cu:	5,1g	80,26mmol (~2)

Durchführung:

Das Gemisch aus ~33at% Sb und ~66at% Cu wird in einen Tiegel gebracht und mit einer Schutzschmelze aus NaCl (1 Massenanteil) und CaCl₂ (2 Massenanteile) überschichtet.

Im 500°C heißen Ofen wird der Tiegel vorgewärmt und dann nach ca. ½h auf 1000°C weitererhitzt und die Schmelze ca. 1 h auf der Temperatur belassen.

Dann nimmt man den Tiegel aus dem Ofen und lässt ihn bei Raumtemperatur ca. 5 min. abkühlen und stellt ihn für 3 Tage bei 450°C in den Ofen zum tempern.

Nach dem Abkühlen des Tiegels wird die entstandene Legierung mit H₂O ausgekocht.

Es wurden 9,36g Cu₂Sb dargestellt.

Ausbeute:

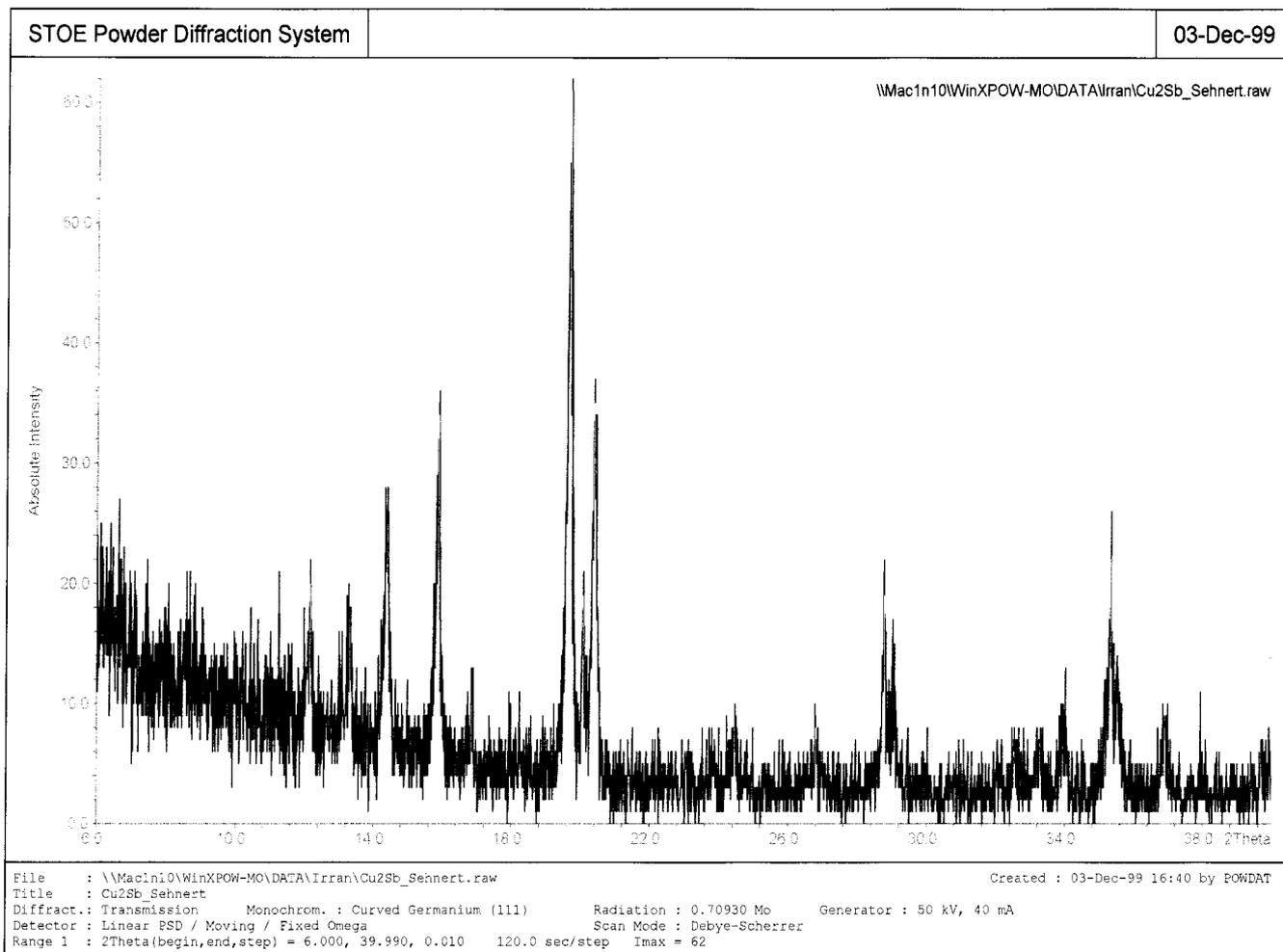
$$\begin{aligned}n_{\text{theor}} &= 4,8\text{g} / 121,7\frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 39,42\text{mmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_{\text{prakt}} &= 9,36\text{g} / 248,852\frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 37,61\text{mmol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}w_{\text{prakt}} &= n_{\text{prakt}} * 100\% / n_{\text{theor}} \\ &= 37,61\text{mmol} * 100\% / 39,42\text{mmol}\end{aligned}$$

$$\underline{w_{\text{prakt}} = 95,41\%}$$

Analyse:



Es wurde eine Analyse nach dem Debye-Scherrer-Verfahren durchgeführt. Mit diesem Verfahren lassen sich die Netzebenenabstände in einer pulverförmigen Probe mittels Röntgenstrahlung ermitteln. Das Verfahren ist auch unter dem Namen Röntgendiffraktometrie bekannt.

Im Vergleich der hier vorliegenden Messung mit den Werten aus der Kartei lässt sich erkennen, dass im wesentlichen alle Peaks, die für das Cu_2Sb vorhanden sein müssten in dem Spektrum auftauchen (siehe aufgeführte Peaklisten nächste Seite).

Die Intensitäten der Peaks untereinander lassen sich nicht vergleichen, da bei beiden Messungen verschiedene Strahlungsquellen verwandt wurden. Beim Wechsel der Wellenlängen verändern sich die Diffraktionseigenschaften des Materials, so dass zwar die Netzebenenabstände unverändert bleiben, die Wechselwirkung untereinander, also das Peakverhältnis, sich aber ändert.

Das bedeutet, dass für das Vorhandensein von Cu_2Sb hier ein qualitativer, nicht quantitativer Nachweis geführt wurde.

Gemessene Werte:

Cu2Sb_Sehnert.pks
 ! STOE Peak File : Cu2Sb_Sehnert.pks
 ! Created at 03-Dec-99 17:17 by WinXPOW

Version : PKS_2.01

Title : Cu2Sb_Sehnert

Wavelength : 0.709300 Mo

Peaklist [Range 1 : 2Theta = 6.000 36.990 0.010 I_{max} = 62]

L	D	2Theta	I(rel)	I(abs)	I(int)	FWHM	H	K
	3.347226	12.1642	32.79	20	0.00	0.0400		
	3.059525	13.3130	27.87	17	0.00	0.0100		
	2.832729	14.3843	40.98	25	0.00	0.1300		
	2.567895	15.8769	55.74	34	0.00	0.0800		
	2.422161	16.8389	16.39	10	0.00	0.0100		
	2.076632	19.6665	100.00	61	0.00	0.1500		
	2.035247	20.0705	31.15	19	0.00	0.0500		
	2.005417	20.3722	57.38	35	0.00	0.1300		
	1.674829	24.4502	13.11	8	0.00	0.0100		
	1.530416	26.7984	13.11	8	0.00	0.0100		
	1.427121	28.7784	31.15	19	0.00	0.0500		
	1.266062	32.5348	9.84	6	0.00	0.0487		
	1.238585	33.2773	11.48	7	0.00	0.0487		
	1.214963	33.9437	11.48	7	0.00	0.0487		
	1.168850	35.3260	36.07	22	0.00	0.0600		
	1.120912	36.8900	13.11	8	0.00	0.0515		
	1.044696	39.6900	8.20	5	0.00	0.0515		

Theoretische Werte:

3-1023 MINOR CORRECTION									
3491 d	2.07	2.00	1.43	3.24	Cu ₂ Sb				
3-1024	100	100	100	50	ANTIMONY COPPER				
3-1023	100	100	100	50					
Rad. FEK	λ 1.93597	Filter No	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
Dia.	Cut off	Coll.	3.34	50	101	1.42	75	220	
I/I ₁ VISUAL		d corr. abs? No	3.07	50	002	1.38	25	221	
Ref. WESTGREN, HAGG AND ERIKSSON, Z. Phys. Chem.		48 457 (1928)	2.84	75	110	1.35	50	213, 114	
			2.59	75	111	1.30	50	301	
			2.43	50	102				
Sys. TETRAGONAL	S.G. D _{4h} ⁷ - P4/nmm		2.07	100	112				
a ₀ 4.00	b ₀	c ₀ 6.10	A	2.03	50	003			
α	β	γ	Z 2	2.00	100	200			
Ref.				1.82	25	103			
tα	nωβ	fγ	Sign	1.72	75	211			
2V	D 8.45	mp	Color						
Ref.				1.67	75	202			
				1.66	50	113			
				1.55	50	212			
				1.53	75	004			
				1.43	100	203, 104			
INDEXED BY NBS USING A=4.000 C=6.103									

Literatur:

Elliot

„Constitution of binary alloys“, S.383

Hansen

„Constitution of binary alloys“, S.622 – S.628

Laborsicherheit:

Antimon, Sb:

R -

S 22 Staub nicht einatmen.

Kupfer, Cu:

R -

S -