

Phasendiagramm für die Mischung von K_2SO_4 und KCl

J. Marschner, J. Kluge

Department of Physics, Humboldt-Universität zu Berlin, Germany

Emails: jmarsch@physik.hu-berlin.de

julien@physik.hu-berlin.de

19. Dezember 2017

Abstract

In dieser Arbeit wurde das Phasendiagramm für eine Mischung von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid bestimmt. Dafür wurden die Differentialthermoanalyse-Kurven für verschiedene Konzentrationen gemessen und ausgewertet. Es ließ sich ein Phasendiagramm erstellen, das gut mit Referenzwerten übereinstimmt und charakteristische Temperaturen darstellt. Lediglich die Konzentration, bei der das Eutektikum auftritt, weicht stark von der Referenz ab.

1 Physikalischer Hintergrund

Häufig ist man daran interessiert zu erfahren, wie sich Stoffe unter Änderung einer oder mehrerer ihrer Zustandsgrößen verhalten. Dies ist besonders interessant, wenn man sich Stoffgemische anschaut. Dabei kann man beobachten, dass die Aggregatzustände der Stoffe im Gemisch von der Konzentration und der Temperatur abhängen. Um dies zu veranschaulichen werden Phasendiagramme genutzt. Mit ihnen kann man zeigen, in welchen Zuständen sich die Stoffe zu welcher Temperatur und Konzentration verhalten. Dies gilt natürlich nur für Schmelzvorgänge. Betrachtet man andere Vorgänge, werden im Phasendiagramm andere Größen betrachtet.

Bei Schmelzvorgängen kann man unterschiedlichste Phasendiagramme beobachten, die, je nachdem welche Stoffe verwendet, besondere Durchmischungs- und Schmelzverhalten darstellen. Genaueres dazu kann dem

Versuchsskript[1] entnommen werden.

2 Versuchsdurchführung

Bei diesem Versuch werden die thermischen Eigenschaften von Kaliumsulfat gemischt mit Kaliumchlorid mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) untersucht. Dafür wird die Temperaturdifferenz zwischen einem Referenz- und dem Probeniegel gemessen, während beide in einem Ofen nahezu linear aufgeheizt werden. Dabei beginnt man indem man den Probeniegel mit einem der beiden Salze befüllt und die Messung startet. Ist die Messung abgeschlossen und die Probe abgekühlt, wird eine Menge des anderen Salzes im Mikrogrammbereich zugewogen. Dies wurde für Kaliumchlorid sechs mal durchgeführt, wobei jedes mal etwas mehr Kaliumsulfat hinzugefügt wurde. Analog wurde dies mit Kaliumsulfat als Ausgangsstoff durchgeführt. Um die vollständige Mischbarkeit der Salze zu gewährleisten, wurden die

Heißprozesse zwei mal durchgeführt, so dass nach der Zuwaage sich die Stoffe nochmal vermischen und dann die Mischung der Salze ausgemessen werden kann.

3 Auswertung

3.1 Massenverlust

Bei den beiden Messungen der reinen Salze ist aufgefallen, dass deren Masse nach einem Anstieg verringert hat. Der Massenanstieg folgt daraus, dass durch den Messaufbau Argon strömt und durch Erhitzung für Auftrieb sorgt.

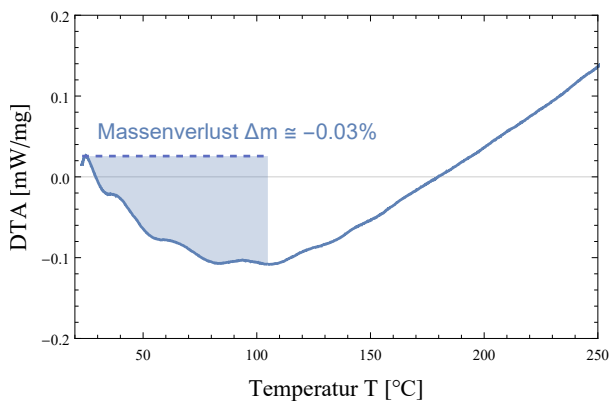


Abbildung 1: Masseverlust bei der DTA-Messung

Der Verlust entstand wahrscheinlich durch das Verdampfen von Wasser, das sich an den Salzen gesammelt hatte. Das wurde auch das Minimum in Abbildung 1 erklären. Es hat sich aber gezeigt, dass der Masseverlust lediglich $\Delta m = -0.03\%$ beträgt. Somit kann dieser vernachlässigt werden.

3.2 Messung von Kaliumchlorid

In Abbildung 2 sieht man die DTA-Kurven im Bereich der Phasenumwandlung und des Eutektikums.

Über das Onset der Graphen wird die Temperatur der Phasenumwandlung bestimmt.

Die markierte Fläche des zweiten und dritten Graphes werden für die Bestimmung des Eutektikums benötigt. Die Flächen der anderen Graphen konnte nicht genutzt werden, da durch die Konzentrationszunahme, keine eindeutige Fläche sichtbar war.

In Abbildung 3 sieht man die DTA-Kurven im Bereich des Schmelzens. Wie zu erwarten sinkt die Schmelztemperatur, da sich die Konzentration geändert hat. Für den ersten Graphen konnte dafür noch der Onset verwendet werden. Für die nächsten beiden Graphen musste schon der Peak der DTA-Kurve genutzt werden. Da die letzten beiden Kurven sehr flach sind, wurde die Inflection bestimmt.

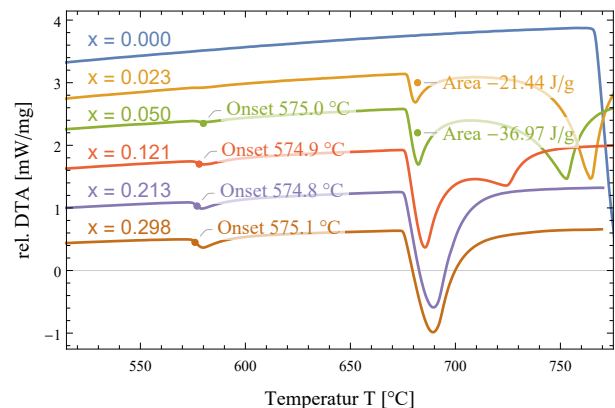


Abbildung 2: Plot der DTA-Kurven für KCl mit Zuwaage von K_2SO_4 im Bereich der Phasenumwandlung und des Eutektikums

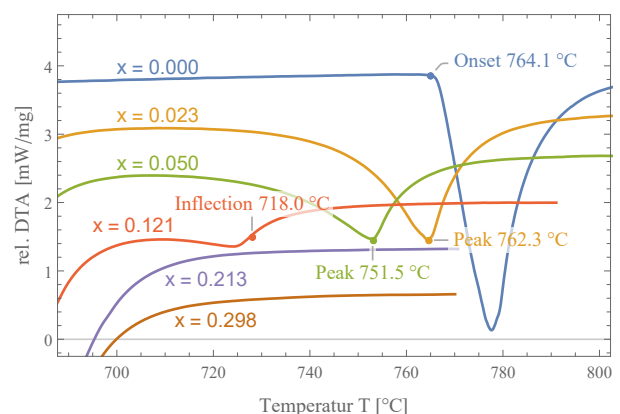


Abbildung 3: Plot der DTA-Kurven für KCl mit Zuwaage von K_2SO_4 im Bereich der vollständigen Schmelze beider Stoffe

3.3 Messung von Kaliumsulfat

In Abbildung 4 sieht man die DTA-Kurven im Bereich der Phasenumwandlung und des Eutektikums.

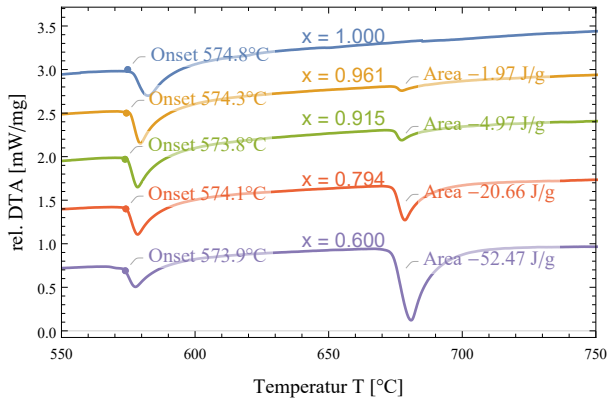


Abbildung 4: Plot der DTA-Kurven für K_2SO_4 mit Zuwaage von KCl im Bereich der Phasenumwandlung und des Eutektikums

Auch hier wurde wieder über die Onsets die Temperatur der Phasenumwandlung bestimmt. Die eingezeichneten Flächen werden später zur Bestimmung des Eutektikums benutzt.

In Abbildung 5 sieht man die DTA-Kurven im Bereich des Schmelzens.

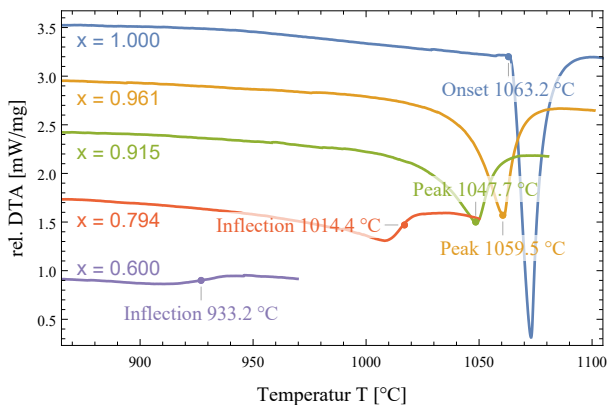


Abbildung 5: Plot der DTA-Kurven für K_2SO_4 mit Zuwaage von KCl im Bereich der vollständigen Schmelze beider Stoffe

Auch hier hat sich wieder gezeigt, dass die Schmelztemperatur mit Änderung der Konzentration abfällt.

3.4 Bestimmung des Phasendiagramms

Die Temperatur bei der Phasenumwandlung konnte leicht bestimmt werden. Diese konnten aus den DTA-Kurven abgelesen werden. Die Bestimmung der restlichen Kurven für das Phasendiagramm ist etwas aufwendiger. Zunächst wird die Konzentration bestimmt, bei der die Eutektik auftreten müsste. Dafür wurde ein linearer Fit für beide Salze angefertigt, in dem die Eutektikfläche gegenüber der Konzentration aufgetragen wurde. Dies ist in Abbildung 6 zu sehen. Aus dem Schnittpunkt kann dann die Konzentration bestimmt werden.

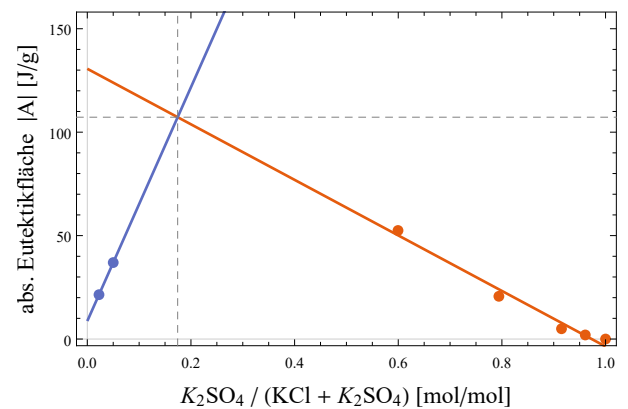


Abbildung 6: Plot zur Bestimmung der Konzentration x_E bei der das Eutektikum auftritt

Ausgehend vom Schnittpunkt wurde aus den Schmelztemperaturen der KCl Messungen die Temperatur bestimmt, bei der das Eutektikum auftreten müsste. Dafür wurde ein quadratischer Fit durch die Messpunkte des Schmelzens von K_2SO_4 gelegt, sodass der Ursprung der Punkt der Eutektik ist. Fügt man nun all diese Graphen zusammen, erhält man das Phasendiagramm für eine Mischung aus KCl und K_2SO_4 . Das Phasendiagramm ist in Abbildung 7 zu sehen.

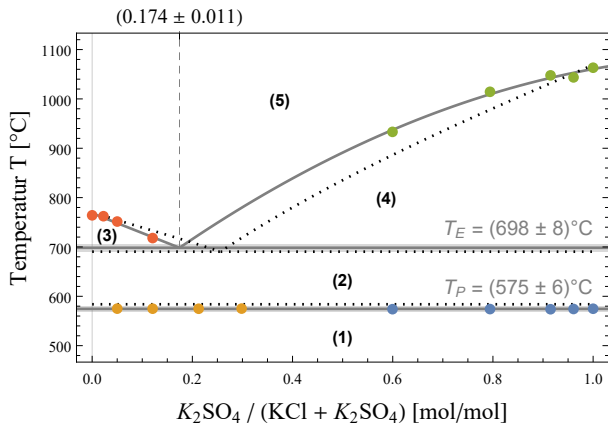


Abbildung 7: Experimentell bestimmtes Phasendiagramm für das Gemisch K_2SO_4 mit KCl . Zusätzlich gepunktet eingezeichnet das Phasendiagramm anhand von Referenzwerten. (1) $KCl(s)+K_2SO_4(s)$, (2) $KCl(s)+K_2SO_4(s_2)$, (3) $KCl(s)+Salt-Liquid$, (4) $K_2SO_4(s_2)+Salt-Liquid$, (5) $Salt-Liquid$

Zusätzlich zum experimentell bestimmten Phasendiagramm ist auch das Phasendiagramm gepunktet eingezeichnet, welches aus Referenzwerten hervor geht. Man sieht, dass die Temperaturen für die Phasenumwandlung und für das Eutektikum sehr nah am Referenzwert liegen. Nur die Konzentration des Eutektikums ist um 0.10 kleiner als der Referenzwert. Dadurch liegen auch die Kurven für das Schmelz weit neben dem Referenzwert.

4 Diskussion

Vergleicht man die Literaturwerte[2] für die Konzentration des Eutektikums $x_{E, lit} = 0.26$, die Temperatur des Eutektikums $T_{E, lit} = 690^\circ C$ und die Temperatur der Phasenumwandlung $T_{P, lit} = 573^\circ C$ mit den experimentell bestimmten Werten $x_{E, exp} = 0.174 \pm 0.011$, $T_{E, exp} = (698 \pm 8)^\circ C$ und

$T_{P, exp} = (575 \pm 6)^\circ C$, fällt auf, dass die Temperaturen im Rahmen der Unsicherheit gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Lediglich der Wert für die Konzentration weicht sehr stark vom Literaturwert ab. Dies sorgt auch dafür, dass das Phasendiagramm vom Referenzdiagramm abweicht. Da die Konzentration aus den Eutektikflächen der DTA-Kurven bestimmt wurde und die Kurven durch Interpolation der Schmelztemperaturen, lässt sich sagen, dass der Wert der Konzentration im Rahmen das Versuch sinnvoll ist. Würden die Punkte der Schmelztemperatur auf den theoretischen Kurven liegen, könnte man vermuten, dass die Konzentration falsch bestimmt wurde.

Würde man das Phasendiagramm genauer bestimmen wollen, wäre es sinnvoll auch den Konzentrationsbereich von 0.3-0.6 auszumessen. In dem Bereich würde man aus den Schmelzkurven besser ablesen können, wie sich die Mischung in der Nähe des Eutektikums verhält. Es war leider nicht möglich die Schmelztemperaturen aus den DTA-Kurven für $x = 0.213$ und $x = 0.298$ zu bestimmten, da es bei diesen Kurven keinen erkennbaren Schmelzpunkt gab. Dadurch sieht man experimentell nicht, wie sich die Mischung in der Nähe des Eutektikums verhält.

5 References

- [1] Dr. D. Klimm. "Skript zum F-Praktikumsversuch Differentialthermoanalyse". Oct. 2016.
- [2] FactSage. *Collection of Phase Diagrams*. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=KCl-K2SO4.jpg&dir=FTsalt.