

Robert Heinemann

# Anwendung der Hochtemperatur- gasphasenwaage zur Untersuchung der Phasenbildung



Springer Spektrum

---

# **BestMasters**

Mit „BestMasters“ zeichnet Springer die besten Masterarbeiten aus, die an renommierten Hochschulen in Deutschland, Österreich und der Schweiz entstanden sind. Die mit Höchstnote ausgezeichneten Arbeiten wurden durch Gutachter zur Veröffentlichung empfohlen und behandeln aktuelle Themen aus unterschiedlichen Fachgebieten der Naturwissenschaften, Psychologie, Technik und Wirtschaftswissenschaften.

Die Reihe wendet sich an Praktiker und Wissenschaftler gleichermaßen und soll insbesondere auch Nachwuchswissenschaftlern Orientierung geben.

---

Robert Heinemann

# Anwendung der Hochtemperatur- gasphasenwaage zur Untersuchung der Phasenbildung

Robert Heinemann  
Senftenberg, Deutschland

BestMasters

ISBN 978-3-658-16793-6      ISBN 978-3-658-16794-3 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-658-16794-3

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2017

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist Teil von Springer Nature

Die eingetragene Gesellschaft ist Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Abraham-Lincoln-Str. 46, 65189 Wiesbaden, Germany

## **Danksagung**

An diesem Punkt möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während der Erstellung meiner Master-Thesis unterstützt haben.

Somit geht mein Dank zunächst an meine Familie und Freunde, die mir während meines gesamten Studiums zur Seite standen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Schmidt für die Bereitstellung des Themas und einem Platz in seiner Arbeitsgruppe, für seine stetige Diskussionsbereitschaft und sein förderndes Interesse am Fortschritt dieser Arbeit.

Ich danke auch Herrn Prof. Dr. Acker für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Unterstützung während meines Studiums.

Zum Schluss möchte ich mich noch herzlich bei der gesamten Arbeitsgruppe „Anorganische Festkörper und Materialien“ für die entspannte Arbeitsatmosphäre bedanken

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung .....</b>	<b>V</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>IX</b>
<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>XV</b>
<b>Abkürzungen und Symbole .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1 Chemische Transportreaktionen .....	3
2.2 Planung chemischer Transporte über Druckmessungen .....	6
2.3 Funktionsweise der Hochtemperaturgasphasenwaage .....	7
2.4 Vorausgegangene Optimierung der Hochtemperaturgasphasenwaage ..	12
2.5 Das System Ge-I .....	17
2.6 Das System Ge-Te-I.....	21
<b>3 Methoden .....</b>	<b>23</b>
3.1 Handhabung der HTGW .....	23
3.2 Ampullentechnik.....	25
3.3 Bestimmung der Partialdrücke über <i>TRAGMIN 5.0</i> .....	25
3.4 Erfassung des Luftdrucks.....	27
3.5 Identifizierung von Feststoffen über Pulverdiffraktometrie.....	27

<b>4 Optimierung der HTGW .....</b>	<b>29</b>
4.1 Einflussgrößen und Parameter .....	29
4.1.1 Einfluss des Luftdrucks .....	30
4.1.2 Einfluss der Abstrahlung des Ofens .....	32
4.1.3 Einfluss der Aufheizrate .....	34
4.1.4 Einfluss des Gegengewichtes .....	38
4.1.5 Einfluss der Ampulle .....	39
4.2 Optimierung der Versuchsanordnung der HTGW .....	41
4.2.1 Konzepte und Umsetzung.....	41
4.2.2 Ergebnisse und Diskussion .....	44
4.2.3 Auswahl des optimalen Versuchsaufbaus.....	54
<b>5 Anwendung der HTGW zur Untersuchung des Systems Ge-Te-I .....</b>	<b>57</b>
5.1 Sublimation von Iod.....	58
5.2 Das Phasengebiet $GeI_2 - GeI_4$ .....	64
5.3 Das System Ge-Te-I.....	75
5.4 Möglichkeiten und Grenzen der Methode.....	81
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>83</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>87</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>89</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Schema zur thermodynamischen Betrachtung von chemischen Transportreaktionen im geschlossenen System .....	4
Abbildung 2.2:	ursprüngliche Form der HTGW; 1) Hebelarm (Korund- bzw. Quarzrohr), 2) Quarzglasampulle, 3) Zweizonenofen, 4) Auflage, 5) verschiebbare Gegengewichte, 6) Stempel .....	8
Abbildung 2.3:	Skizze des Hebelarms mit allen für die Auswertungrelevanten wirkenden Kräften.....	8
Abbildung 2.4:	Demonstration der Untergrundkorrektur aus der Rohkurve am Beispiel der Sublimation von Quecksilber [2].....	10
Abbildung 2.5:	schematische Darstellung der verwendeten Hebelarmkonstruktionen, entnommen aus [10] .....	13
Abbildung 2.6:	Auflagekonzepte für die HTGW, a) Auflage für das Korundrohr, b) Auflage für die Stabkonstruktion [10] .....	13
Abbildung 2.7:	Vergleich der Konstruktionen beim Aussetzen eines definierten Temperatur-programmes [10] .....	14
Abbildung 2.8:	Schwingungsverhalten bei verschiedenen Temperaturen, links:Rohrkonstruktion ohne Schwingungsdämpfung, rechts: Stabkonstruktion mit Schwingungsdämpfung [6].....	15
Abbildung 2.9:	Vergleich des Schwingungsverhaltens des Korundrohrs und der Stabkonstruktionen bei Raumtemperatur.....	16
Abbildung 2.10:	Schematische Darstellung des von <i>Schöneich</i> vorgeschlagenen Konzepts zur Kopplung mit einem DTA-Signal [6] .....	16
Abbildung 2.11:	Gesamtdruck von verschiedenen Mengen an Bodenkörper, links: über $GeI_4$ , rechts: über $GeI_2$ nach <i>Oppermann</i> [11].....	18

Abbildung 2.12: Gesamtdruck über Bodenkörpern aus Germanium und Iod, links: 31,2 mg Ge und 108,7 mg I <sub>2</sub> , rechts: 622,5 mg Ge und 108,7 mg I <sub>2</sub> [9].....	20
Abbildung 2.13: Gesamtdruck über einem Bodenkörper aus: 3 GeTe und GeI <sub>4</sub> , GeI <sub>4</sub> ; 1 Sättigungsdruck von GeI <sub>4</sub> , 2 Sättigungsdruck von GeI <sub>2</sub> [15].....	22
Abbildung 3.1: Die Hochtemperaturgasphasenwaage .....	23
Abbildung 3.2: Benutzeroberfläche der Messwerterfassungs-Software .....	24
Abbildung 3.3: im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ampullen, oben: Roh-Ampulle, unten: fertige Ampulle gefüllt mit Iod.....	25
Abbildung 3.4: Benutzeroberfläche der Software <i>TRAGMIN</i> .....	26
Abbildung 3.5: Der Datenlogger MSR 145.....	27
Abbildung 4.1: Messergebnis der Analysenwaage und des Luftdrucks über 48 h .....	30
Abbildung 4.2: Messergebnis der Analysenwaage und der Umgebungstemperatur über 48 h .....	31
Abbildung 4.3: Messergebnis der Analysenwaage und Ofentemperatur über 37 h .....	32
Abbildung 4.4: Messergebnis der Analysenwaage und Luftdruck über 37 h .....	33
Abbildung 4.5: Masse über die Temperatur (T <sub>2</sub> ) bei Aufheizraten von 20, 40 und 80 K/h.....	34
Abbildung 4.6: isothermer Bereich bei 593 K nach Aufheizphasen mit 20, 40, 80 K/h.....	35
Abbildung 4.7: isothermer Bereich bei 893 K nach Aufheizphasen mit 20, 40, 80 K/h.....	36
Abbildung 4.8: Masse im isothermen Bereich bei 893 K nach einer Aufheizrate von 80 K/h.....	37
Abbildung 4.9: Darstellung der Differenz zwischen der Masse bei einer Temperatur von T und dem Startwert bei 293 K über die Temperatur bei tartwerten von ca. 1500, 2500 und 3500 mg, mit Vergrößerung des Diagramms im Bereich von 805 bis 850 K.....	38

Abbildung 4.10: Differenz zwischen der Masse bei einer Temperatur von T und der Masse bei 323 K über die Temperatur der Leerampulle und von mit 200, 400, 600 mg befüllten Ampullen, mit Vergrößerung des Diagramms im Bereich von 900 bis 950 K .....	40
Abbildung 4.11: skizzenhafte Darstellung der verwendeten Konzepte für die keilförmige Auflage, a: Front der Auflage und des Lagerbocks, b: keilförmige Auflage im keilförmigen Lagerbock, c: im runden Lagerbock .....	42
Abbildung 4.12: Skizze zum Auflagekonzept mit Saphirlager: a: Front der Auflage, b: Skizze des Saphirlagers .....	43
Abbildung 4.13: verwendete Methoden zur Kraftübertragung von Hebelarm zu Analysenwaage, a: über Druck, b: über Zug .....	43
Abbildung 4.14: registrierte Masse über die Temperatur für Versuchsanordnungen mit Hebelarmen aus Kieselglas und Sinterkorund .....	44
Abbildung 4.15: Ergebnis der Anpassung des Kurvenverlaufs für das Korundrohr, unten: Darstellung der Residuen .....	45
Abbildung 4.16: Ergebnis der Anpassung des Kurvenverlaufs für das Kieselglasrohr, unten: Darstellung der Residuen .....	46
Abbildung 4.17: isotherme Bereiche für das Kieselglasrohr bei 623 K und das Korundrohr bei 593 K .....	47
Abbildung 4.18: isotherme Bereiche für das Kieselglasrohr bei 973 K und das Korundrohr bei 893 K .....	47
Abbildung 4.19: Masse über die Temperatur für das Korund- und das Kieselglasrohr mit Saphirlager .....	48
Abbildung 4.20: isothermer Bereich bei 593 K für Korund- und Kieselglasrohr mit Saphirlager .....	49
Abbildung 4.21: isothermer Bereich bei 973 K für Korund- und Kieselglasrohr mit Saphirlager .....	49
Abbildung 4.22: Masse über Temperatur für Keilaufage mit keilförmigem Lagerbock und Kieselglasrohr .....	50
Abbildung 4.23: isotherme Bereiche bei 593 und 973 K für die Keilaufage mit keilförmigem Lagerbock und Kieselglasrohr .....	51
Abbildung 4.24: Masse über Temperatur für beide Keilauflagen mit Kieselglasrohr und Kraftübertragung über Zug .....	52