

Das Wechselspiel zwischen thermodynamischen Berechnungen und Experimenten am Beispiel des stofflichen Systems Ge-Ni-Cl-H

Sebastian Bochmann, Klaus Bohmhammel

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie, Leipziger Straße 29, 09596 Freiberg

Germanide, Thermodynamik, Phasendiagramm, Reaktivität

Die Vorausberechnung des Reaktionsverhaltens auch sehr komplexer Stoffwandlungsprozesse hat sich auf Grundlage der Minimierung der freien Enthalpie unter der Bedingung des thermodynamisch geschlossenen Systems zu einem Standardverfahren entwickelt. Kommerzielle Software und regelmäßige Updates (ChemSage, Factsage, Thermocalc) waren und sind eine der wesentlichen Voraussetzung. Eine andere Voraussetzung besteht in der notwendigen Kenntnis und Verfügbarkeit der Stoffdaten. Während die Daten für die reinen Stoffe überwiegend und mit genügender Präzision bekannt sind, existieren große Lücken für die Exzessgrößen von Mischphasen. Der Aufbau der sog. Solution-Datenbanken wird zwar international vorangetrieben, aber der nicht unerhebliche personelle Aufwand für die Erstellung der Daten führt zu einer Kommerzialisierung und damit zu einem beschränkten Zugriff auf diese Daten.

In dieser Arbeit soll am Beispiel des stofflichen Systems Ge-Ni-Cl-H gezeigt werden, dass unter Nutzung aller verfügbaren experimentellen Ergebnisse zunächst ein Datensatz in der Reihenfolge der Komponentenzahl zu entwickeln ist. Notwendige ergänzende experimentelle Bestimmungen haben dabei eine rückkoppelnde Funktion. Einerseits sollen Datenlücken geschlossen werden, andererseits führt der Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Werten zu Verifizierung des Datensatzes.

Beginnend mit den Daten der reinen Komponenten erwies es sich, dass vor allem Informationen zu den Germaniden fehlen. Als Daten waren bekannt das Phasendiagramm und Mischungseigenschaften der Schmelze. Ergänzend wurden deshalb kalorimetrisch die Bildungsenthalpien und die Wärmekapazitäten von 5 Germaniden bestimmt. Damit war das binäre System vollständig beschreibbar. Die gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem bekannten Phasendiagramm unterstreicht die Gültigkeit des binären Datensatzes.

Aufbauend auf diesem binären System kann durch einfache Ergänzung aller möglichen thermodynamisch charakterisierten Species das quaternäre Datensystem entwickelt werden. Vereinfachend ist, dass als weitere Mischphase nur die ideale Gasphase zu berücksichtigen ist.

Mit diesem Datensatz können nun vielfältig Reaktionen in Abhängigkeit von Temperatur, Eduktzusammensetzung und Druck vorausberechnet werden, so z.B. die Abscheidung von Germanium aus Germanen, die Bildung von Metallgermaniden, die Hydrodehalogenierung von Chlorgermanen u.a. Auf dieser Basis ist sowohl eine Versuchsplanung als auch die Interpretation von Versuchsergebnissen möglich.

Zur Demonstration dieser Vorteile werden Versuchsergebnisse zur Synthese und ihrer Interpretation von Ni-Germaniden vorgestellt. Es kann gezeigt werden, dass diese Vorgehensweise die Unterscheidung zwischen kinetisch und thermodynamisch bestimmten Reaktionsverlauf vereinfacht. Der Vergleich zu bekannten Ergebnissen des Reaktionsverhaltens im System Si-Ni-Cl-H erweitert die Kenntnisse über die Eigenschaften der Elemente der 4. Hauptgruppe.