

10. Vorlesung „Grundlagen der Produktgestaltung“

Inhalt und Termine, WS 2008/2009

Kapitel 1 Einführung

21.10. 1. Einführung

28.10. 2. Beispiel „Intelligentes Herbizid“, Miniprojekt „Produkt-Analyse“

Kapitel 2 Grundlegende Prinzipien

04.11. 3. Film „Produkt-Gestaltung“

11.11. 4. Film „Produkt-Gestaltung“

18.11. 5. Film „Produkt-Gestaltung“, Grenzflächen, Benetzung, Kapillardruck,

25.11. 6. Innovationsmanagement

02.12. 7. Rollenspiel

09.12. 8. Konzeptuelle Produktgestaltung

Kapitel 3 Beispiel „Kristallisation“

16.12. 9. Thermodynamisches Gleichgewicht

13.01. 10. Kristallographie, Habitus

20.01. 11. Keimbildung, Wachstum, Partikelgrößenverteilung

27.01. 12. Auslegung und Betrieb von Kristallisatoren,

Kapitel 4 Beispiel „Kolloidale Systeme“

03.02. 13. Eigenschaften und Anwendungen von kolloidalen Systemen, Stabilität

10.02. 14 Wechselwirkungen, DLVO-Theorie, Aggregation

login: *student* pwd: *materialien_tvt*

1

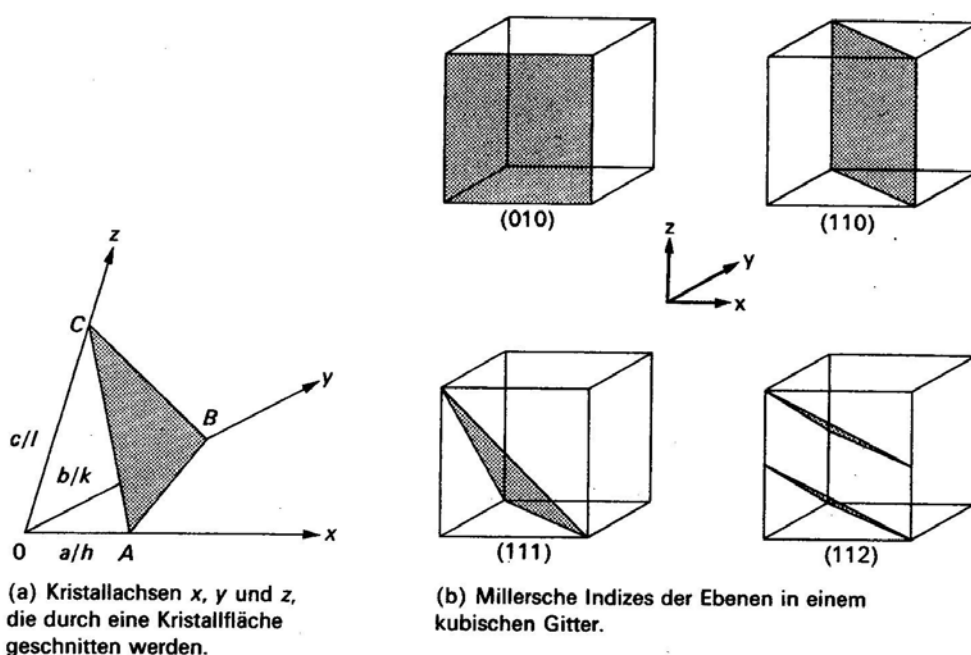
1. Kristallographie

Wozu?

In der Technik können kristallographische Kenntnisse dazu dienen,

- Hypothesen zur Entstehung von Kristallformen aufzustellen
- Kristallformen gezielt zu beeinflussen

Indizierung von Kristallflächen



aus: Moore, Hummel *Physikalische Chemie*, 1983

Kristallsysteme

System	Achsen	Winkel	Beispiel
Kubisch (regulär)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Steinsalz
Tetragonal	$a = b; c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	weißes Zinn, TiO_2 , PbWO_4
Rhombisch (orthorhombisch)	$a; b; c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	S ($< 368,7 \text{ K}$), KNO_3 , BaSO_4 , K_2SO_4
Monoklin	$a; b; c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta$	S oberhalb von $368,7 \text{ K}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_3AlF_6
Trigonal (rhomboedrisch)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$	Calcit, $\alpha\text{-SiO}_2$ (Quarz), $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ (Magnesit), NaNO_3 , As, Sb, Be
Hexagonal	$a = b; c$	$\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$	Eis, Graphit, $\beta\text{-SiO}_2$, Zn, Cd, Mg
Triklin	$a; b; c$	$\alpha; \beta; \gamma$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tab. 21.1 Die 7 Kristallsysteme.

aus: Moore, Hummel *Physikalische Chemie*, 1983

Beispiel Aragonit

CaCO ₃	carbonat, Aragonit	f	100,09	orth. $G O_2$ $D_{2h}^{16}, Pnma$	4,94 7,94 5,72	$M=4$	1,529 1,680 1,684
CaCO ₃	carbonat, Kalkspat Calcit	f	100,09	trig. $G O_1$ $D_{3d}^6, R\bar{3}c$	6,36	$M=2$	1,658 1,486

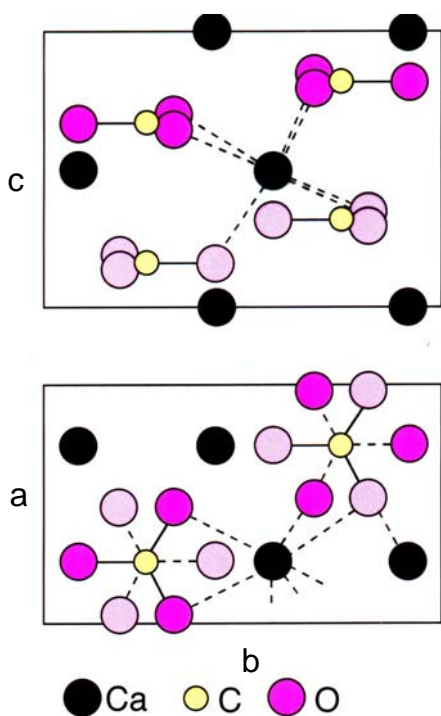
orthorhombisch

Kantenlänge der Einheitszelle

Zahl der Moleküle pro Einheitszelle

aus: D'Ans, Lax, Taschenbuch ...

Beispiel Aragonit



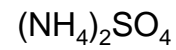
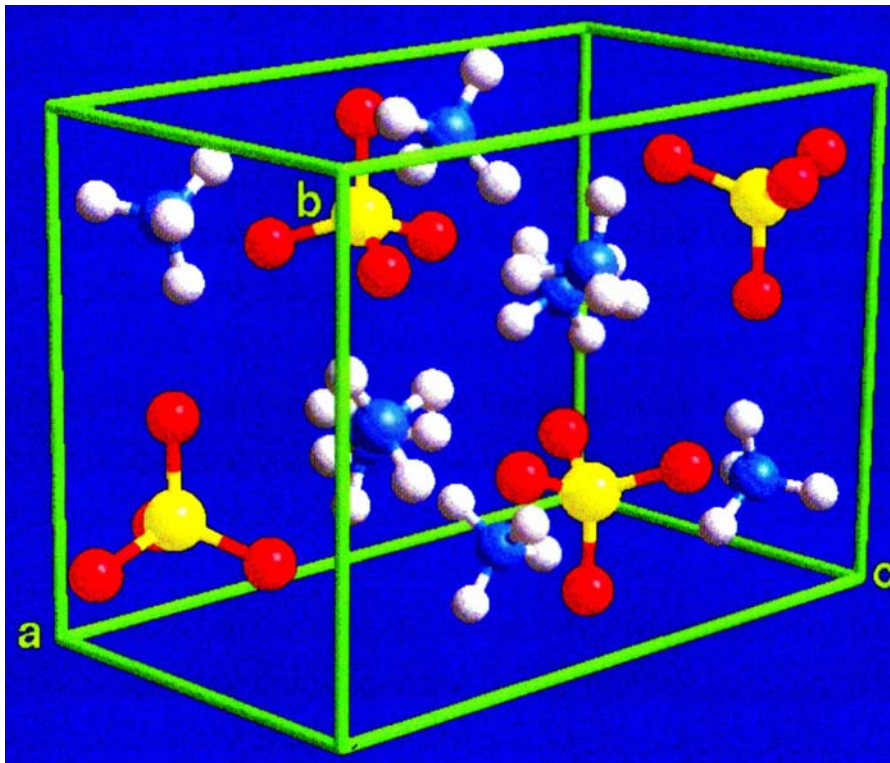
CaCO₃

orthorhombisch
 $\alpha = \beta = \chi = 90^\circ$

$M = 4$

$a = 4,94 \text{ \AA}$
 $b = 7,94 \text{ \AA}$
 $c = 5,72 \text{ \AA}$

Beispiel Ammoniumsulfat



orthorhombisch

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

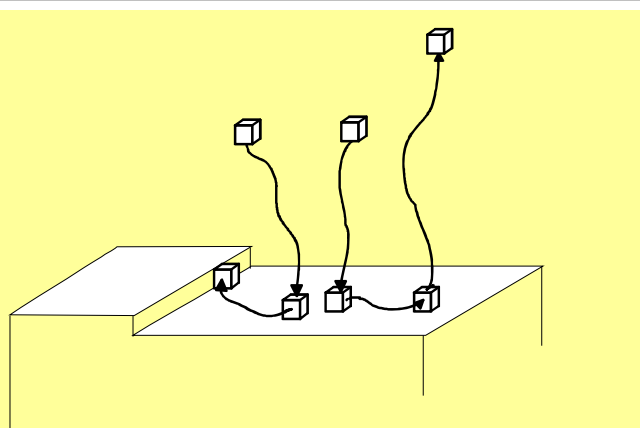
$$M = 4$$

$$a = 5,97 \text{ \AA}$$

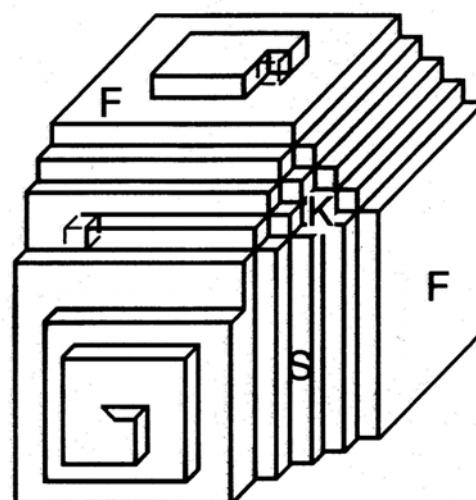
$$b = 10,61 \text{ \AA}$$

$$c = 7,78 \text{ \AA}$$

2. Wachstums- und Keimbildungskinetik



An-Transport
Adsorption
Oberflächen-Diffusion
Desorption und Ab-Transport
oder
permanenter Einbau



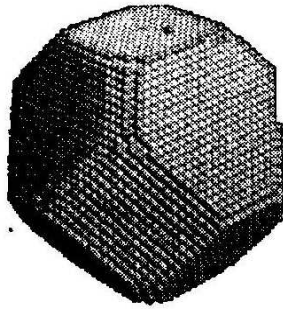
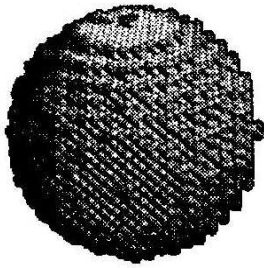
Kink

Step

Flat

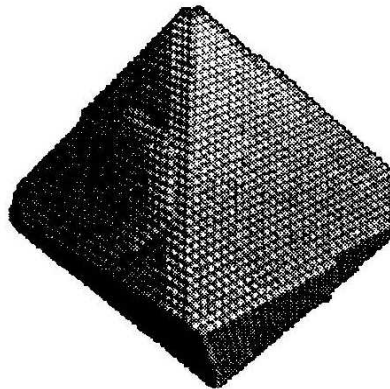
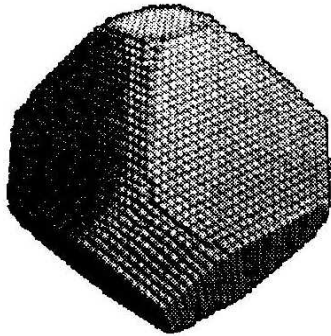
unterschiedliche Kristallflächen wachsen
mit unterschiedlichen Mechanismen

„Computer-Kristallisation“



Monte-Carlo Simulation des Wachstums eines zunächst kugelförmigen Kristalls.

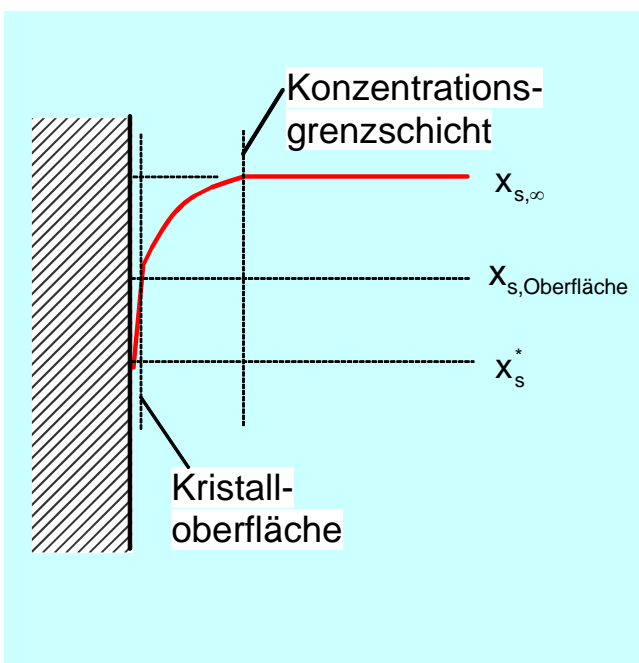
Ausbildung von Flächen aufgrund flächenspezifischer Wachstumsgeschwindigkeiten.



Langsam wachsende Flächen werden groß!

Gilmer, 19xx

Stofftransport und Einbaureaktion



"einseitiger" Stofftransport mit Einbaureaktion

$$\dot{m} = \beta A \rho_l \ln \frac{1 - x_{s, \infty}}{1 - x_{s, \text{Oberfläche}}}$$

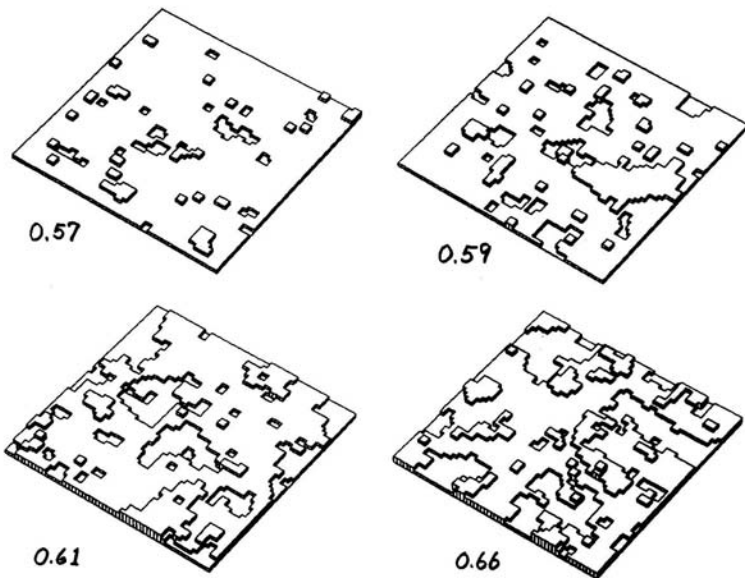
wenn $x_s \ll 1$, dann:

$$\dot{m} = \beta A \rho_l (x_{s, \infty} - x_{s, \text{Oberfläche}})$$

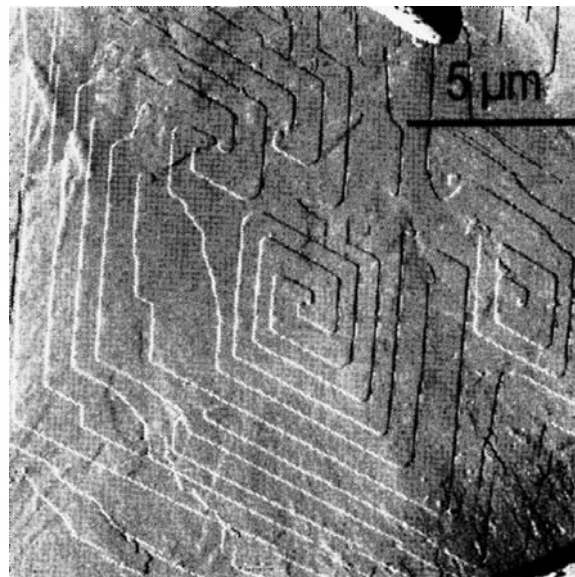
in gerührten Suspensionen (Herndl, 1985)

$$\text{Sh} = \frac{\beta d_p}{D_{s, \text{LM}}} = 2 + 0,8 \left(\frac{\varepsilon d_p^4}{\nu^3} \right)^{0,2} \text{Sc}^{1/3}$$

Kristalloberflächen

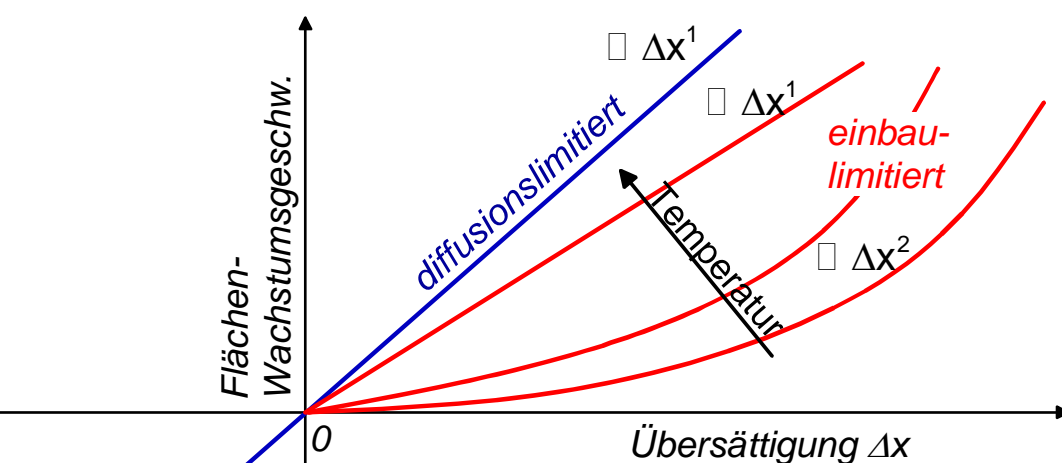


Monte-Carlo Simulation einer Kristalloberfläche bei verschiedenen (normierten) Temperaturen
Weeks, Gilmer, 1979



{001}-Oberfläche von wachsendem Paraffin n-C40H82 (AFM-Aufnahme)
van Hoof, 1998

Wachstumskinetik



Modelle zum einbau-limitierten Wachstum:

- Schraubenversetzung (BCF, Burton-Cabrera-Frank)
- Stufenversetzung (BCF, Burton-Cabrera-Frank)
- Oberflächenkeimbildung (Birth and Spread, Ohara-Reid)
- Roughening Transition (... , Gilmer-Bennema)

Wachstumsformen von K_2SO_4

The crystalline state 21

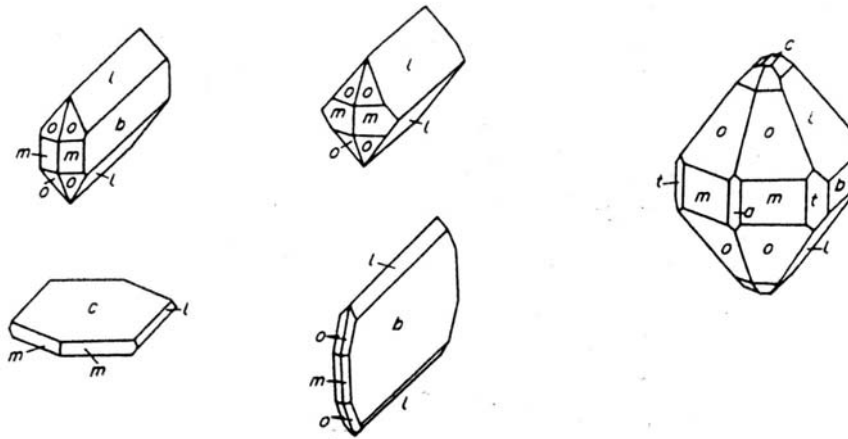
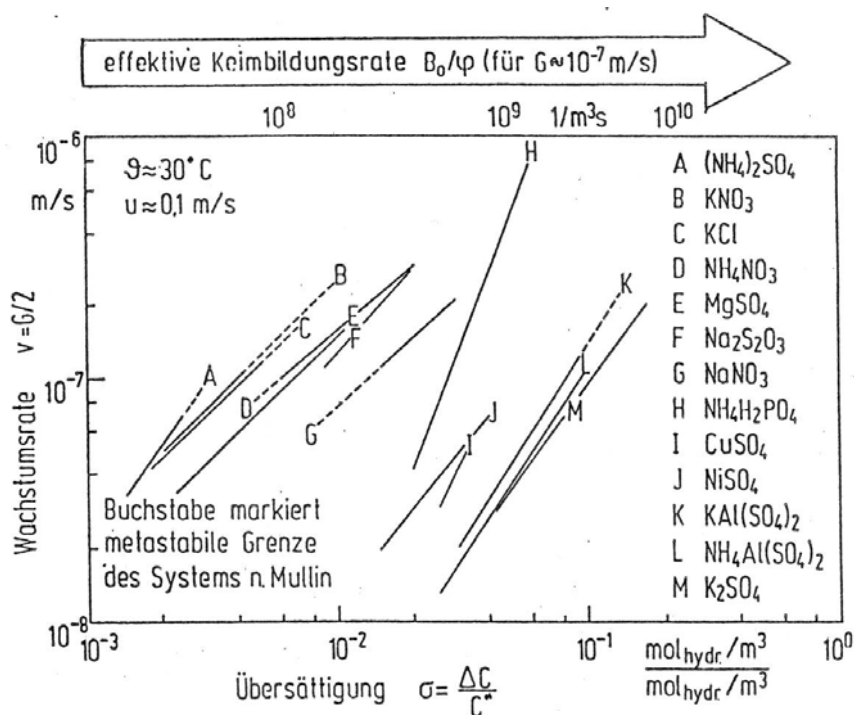
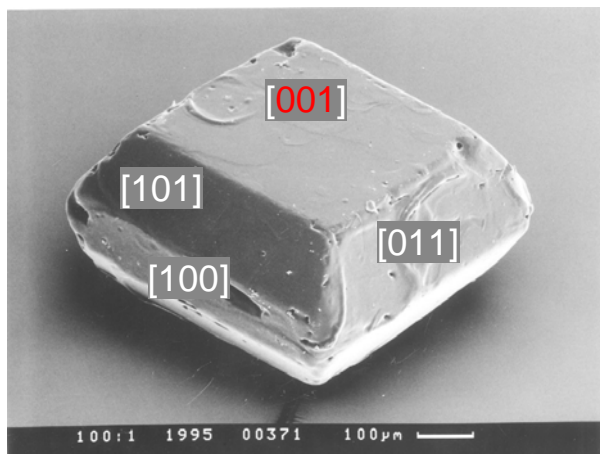


Figure 1.19. Some common habits of potassium sulphate crystals: $a = \{100\}$, $b = \{010\}$, $c = \{011\}$, $l = \{021\}$, $m = \{110\}$, $o = \{111\}$, $t = \{130\}$

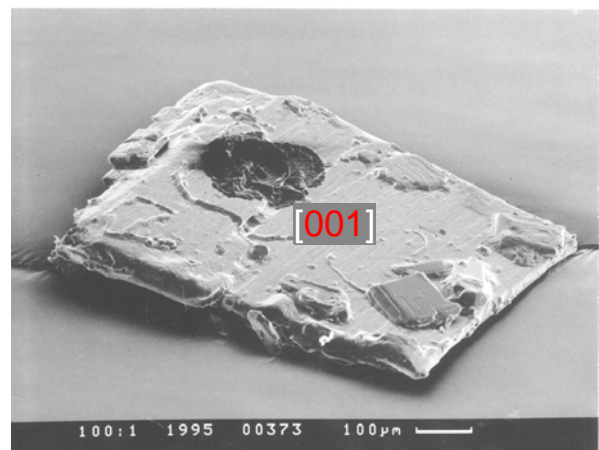
Wachstumskinetik von Stoffsystemen



Additiv beeinflusst Habitus (1)



aus reiner Lösung

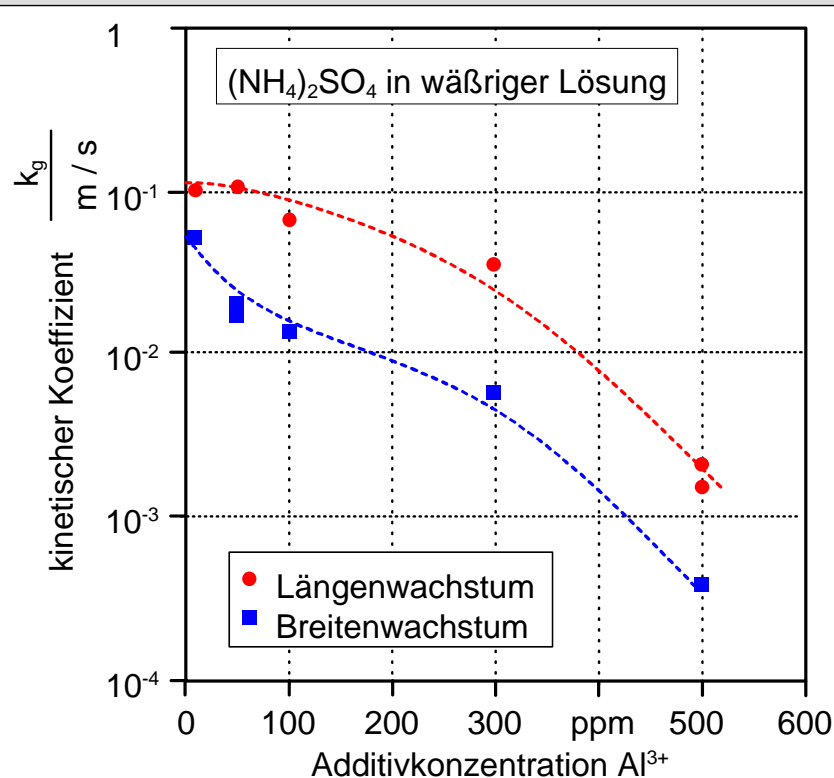


mit 10 ppm Amaranth

Adsorptionsenergie von Amaranth auf Kristallfläche

[001]	60 kJ/mol
[101], [100], [011]	~ 45 kJ/mol

Additiv beeinflusst Habitus (2)

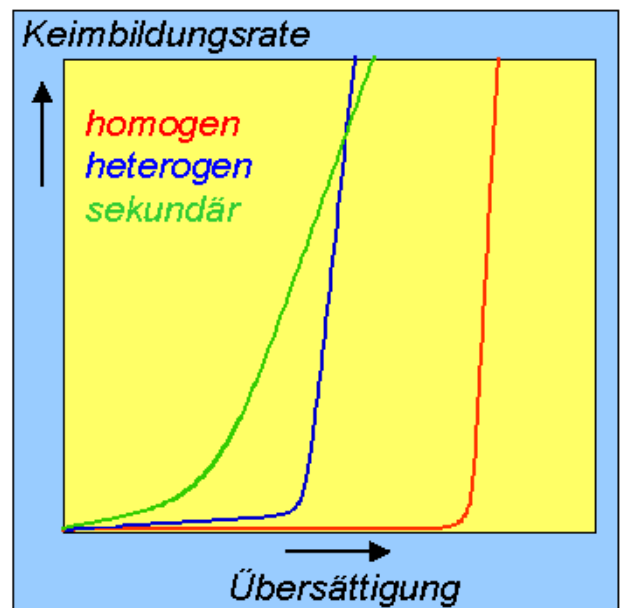
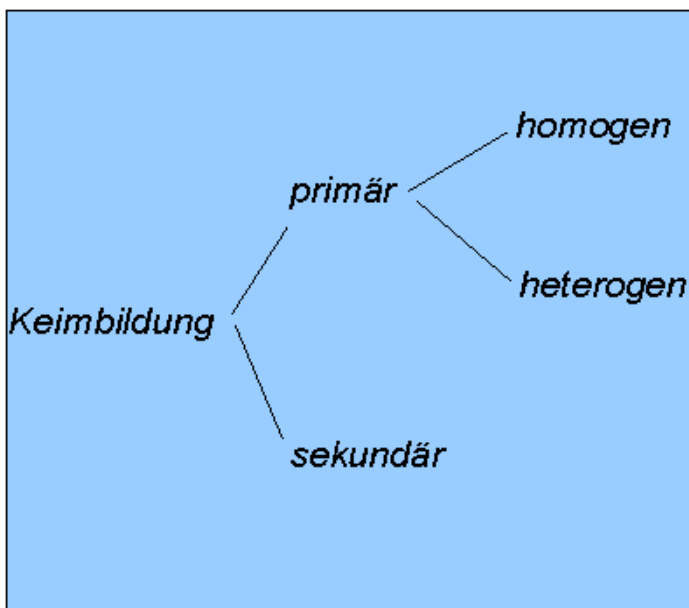


$$G = k_g \sigma^2$$

$$k_g = \frac{G}{\sigma^2}$$

siehe:
Rauls et al., 2000, Fig. 12

Keimbildungskinetik



Primäre Keimbildung

Homogene Keimbildung

$$B_{\text{hom}} = 1,5D_{\text{AB}} (cN_{\text{A}})^{7/3} \left(\frac{\gamma_{\text{cl}}}{k_{\text{B}}T} \right)^{0,5} V_{\text{m}} e^{\left(-\frac{16}{3}\pi \left(\frac{\gamma_{\text{cl}}}{k_{\text{B}}T} \right)^3 V_{\text{m}}^2 \frac{1}{(\ln S)^2} \right)}$$

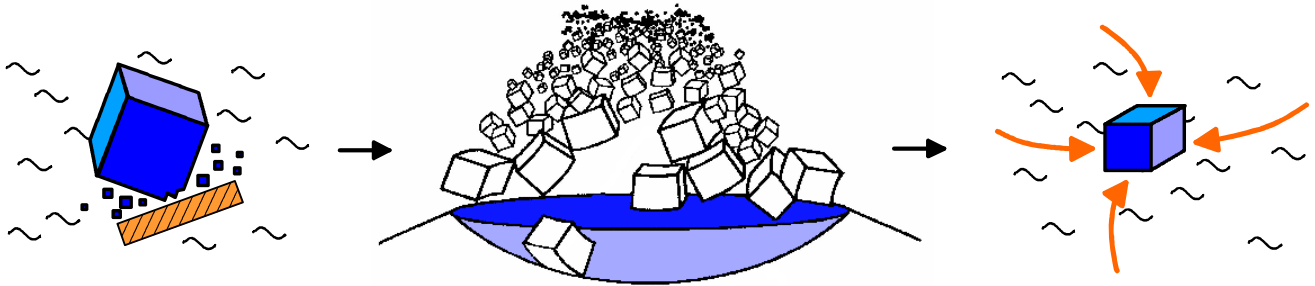
ΔG_{hom}

Heterogene Keimbildung

verringerte Keimbildungsarbeit auf Fremdstoffoberfläche

$$\Delta G_{\text{het}} = f \Delta G_{\text{hom}}; \quad 0 < f < 1$$

Sekundäre Keimbildung

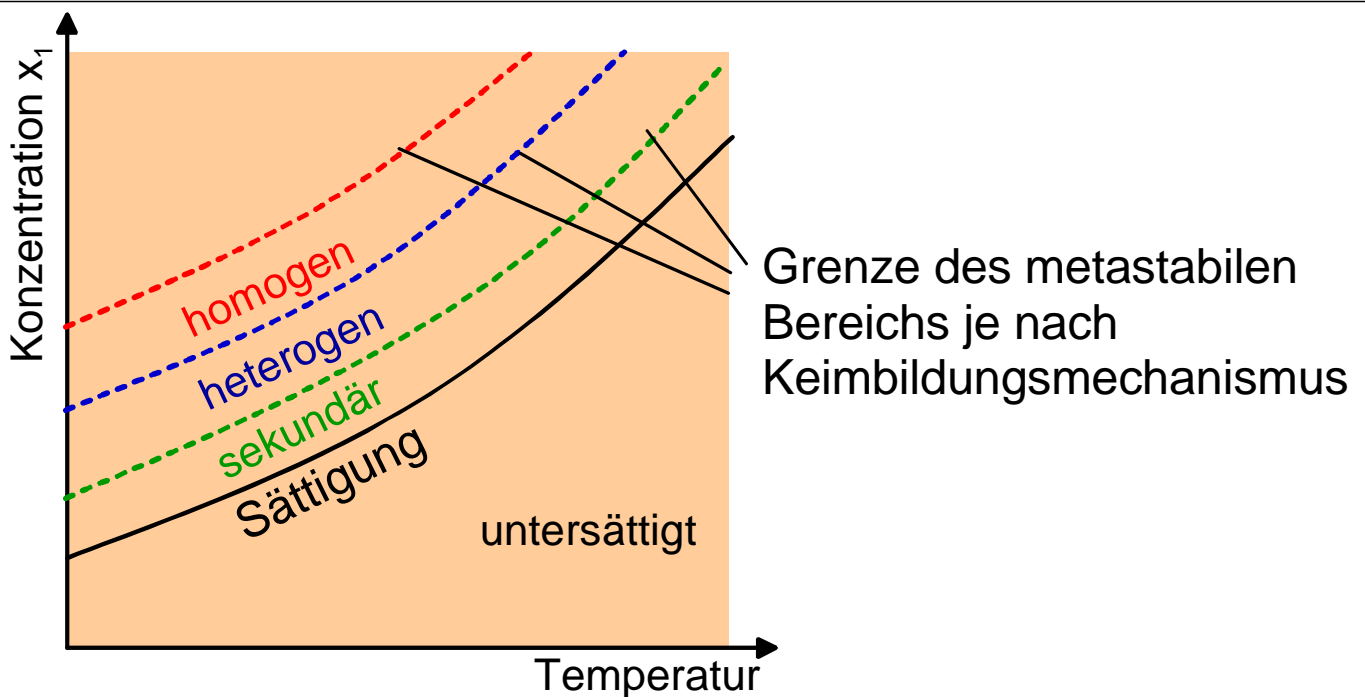


*Kollision von Kristallen
mit Rührerblatt,
Pumpenlaufrad*

*Entstehung von
Abriebspartikeln*

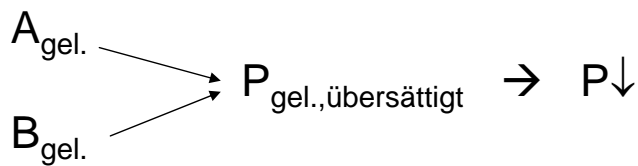
*Wachstum der
Abriebspartikel
je nach innerem
Spannungszustand*

Metastabiler Bereich



Fällung - Definition

In der flüssigen Phase entsteht durch
chemische Reaktion
Ionen Reaktion
Verdrängung
ein schwerlösliches Produkt, welches übersättigt ist
und deshalb als Feststoff ausfällt.



schwer lösliche Produkte

Schwer lösliche Produkte können nicht durch Kühlungs-/ Verdampfungskristallisation in technisch sinnvollen Mengen erzeugt werden! Dazu sind die Feed-Lösungen wegen der kleinen Löslichkeit zu niedrig konzentriert. Sie müssen gefällt werden!

Bei der Fällung kommt es zu hohen Übersättigungen, da c^* sehr klein ist \rightarrow hohe Keimbildungsrate \rightarrow kleine Partikel

Schwerlösliche Produkte ermöglichen niedrige Restlöslichkeit, d.h. hohe Ausbeute (\rightarrow Pharma).

Schwerlösliche Produkte erlauben die Erzeugung von sehr kleinen Partikeln (Nano-Partikeln)

Übersättigung

Übersättigungs-
verhältnis

$$S_i = \frac{c_i}{c_i^*}$$

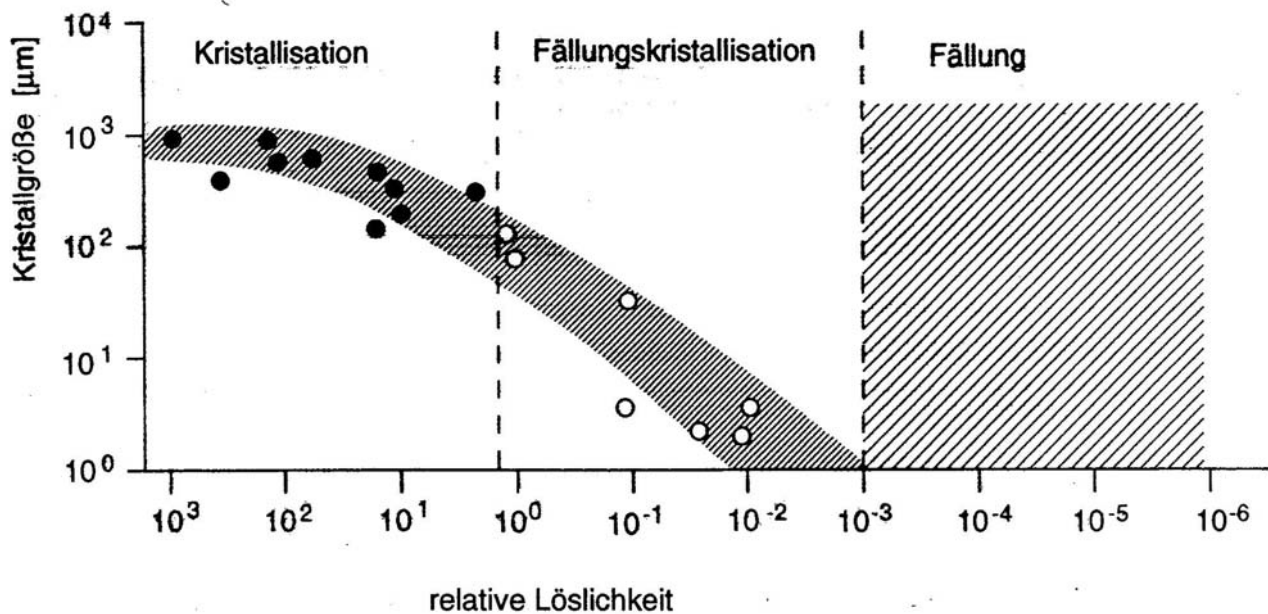
→ je niedriger die Löslichkeit c_i^* ,
desto höher die Übersättigung S_i !

→ je höher die Übersättigung S_i ,
desto höher die Keimbildungsrate!
(heterogene, homogene Keimbildung)

→ je höher die Keimbildungsrate,
desto kleiner die Partikel!

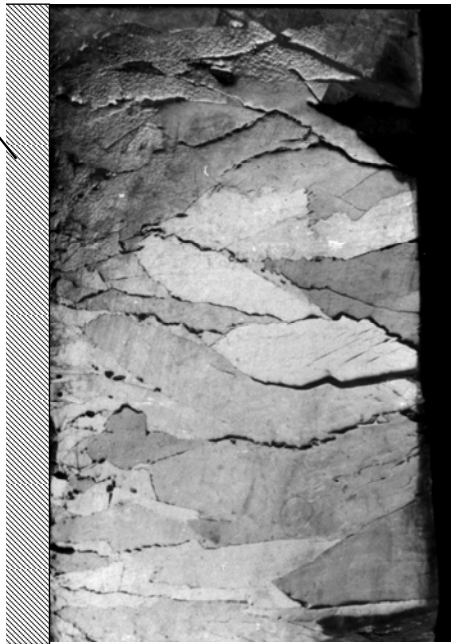
→ je kleiner die Partikel,
desto höher die Aggregations-/
Agglomerationsneigung

Mittlere Korngröße als Funktion der Löslichkeit



Morphologie von Kristallschichten bei der gerichteten Kristallisation

Kühlfläche

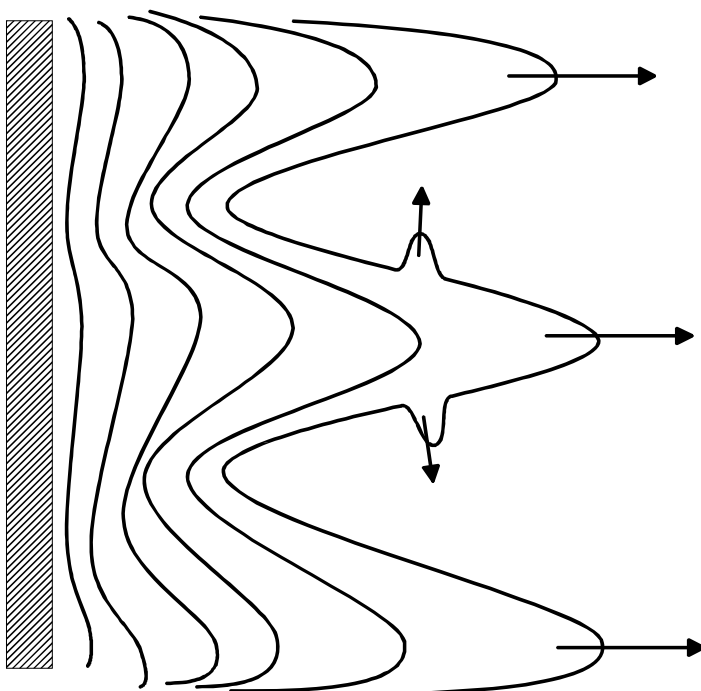


Langsames Wachstum



Schnelles Wachstum

Dendritisches Kristallwachstum



Dendritisches Wachstum kann auftreten beim Kristallwachstum aus

- unterkühlter Schmelze
- Mehrkomponentensystemen