Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen I

Allgemeines

An diesen Diagrammen kann man ablesen, wie sich Stoffgemenge beim Schmelzen und Erstarren verhalten. Die verschiedenen Phasen stehen miteinander im Gleichgewicht.
Um abzulesen mit welcher Zusammensetzung eine Schmelze mit bekannten Stoffmengenanteilen auskristallisiert, verfolgt man die Parallele der Temperaturachse, die die Stoffmengenanteilachse bei der bekannten Zusammensetzung schneidet. Diese Gerade schneidet irgendwo die Liquiduskurve. An dieser Stelle zieht man die Isotherme (Parallele zur Stoffmengenanteilachse), dort, wo sie die Soliduskurve schneidet, kann man auf der Stoffmengenanteilachse die Zusammensetzung des entstandenen Mischkristalls ablesen.
Trifft die Isotherme direkt auf den Rand des Diagramms, so kristallisiert der entsprechende Reinstoff aus.

Unbegrenzte Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustand

a) Sowohl in der festen Phase als auch in der flüssigen ist jedes Mischungsverhältnis möglich. Beim Abkühlen einer Schmelze bilden sich Mischkristall, die reicher an der höher schmelzenden Komponente sind (hängt vom Verlauf der Liquidus und Soliduskurven ab). Mit der Folge, dass sich in der Schmelze die leichter schmelzbare Komponente anreichert, bis diese zum Schluss rein ausfällt. In diesem Fall erinnert das Schmelzdiagramm an ein „Temperatur-Stoffmengen-Diagramm mit Siedelinse“ bei einer Destillation.

Bedingungen für lückenlose Mischkristallbildung:

- Beide Komponenten kristallisieren im gleichen Gittertyp aus (Isotypie)
- Atomradiendifferenz ist kleiner als 15%
- geringe Elektronegativitätsdifferenz

Die Verteilung der verschiedenen Atomsorten im Kristallgitter ist hierbei rein zufällig und ungeordnet.

b) Wie bei der Destillation gibt es auch Systeme mit vollständiger Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustand, die bei Schmelz- und Erstarrungsvorgängen etwas Ähnliches wie ein Azeotrop zeigen. Hier tritt ein Schmelzpunktminimum auf.

Mischbarkeit im flüssigen Zustand, Nichtmischbarkeit im festen Zustand

Hier fällt beim Abkühlen einer Schmelze bestimmter Zusammensetzung jeweils Stoff A oder B aus (abhängig davon ob die Startzusammensetzung rechts oder links vom Eutektikum liegt), bis das System die tiefste Erstarrungstemperatur, das Eutektikum, erreicht . An diesem Punkt kristallisiert das eutektische Gemisch aus (Mischung aus Kristallen der Randphasen). Dieser Effekt findet Anwendung bei Legierungen, die früh und lange flüssig bleiben sollen, wie z.B. Lötzinn. Auch beim Soda-Pottasche-Aufschluss wird dieser Effekt genutzt.

Unbegrenzte Mischbarkeit im flüssigen Zustand, begrenzte Mischbarkeit im festen Zustand

Häufig können zwei Stoffe nur in bestimmten Bereichen Mischkristalle („feste Lösungen“) bilden. Bei diesen Mischkristallen ist wenig Stoff A in viel Stoff B gelöst und umgekehrt (Randlöslichkeit). Diese Mischkristalle entstehen, wenn die an einem Stoff reichere Schmelze erstarrt. Nun bewegt sich das System an der Liquiduskurve zum Eutektikum hin, an dem die Schmelze als ein Gemisch von Mischkristallen (A in B und B in A) vollständig erstarrt. An diesem Punkt ist die Löslichkeit der Stoffe ineinander maximal.

Quellen:

Anorganische Chemie, Riedel/Janiak, de Gruyter Berlin, 7. Auflagen Seite 189-193+197
Wichtig: Abbildung 2.108

Fragen:

1.) Skizzieren sie ein Schmelzdiagramm eines eutektischem Systems mit Randlöslichkeit. Benennen sie hierbei wichtige Linien, Flächen und Punkte.
2.) Wie liest man ein solches Diagramm? Erklären sie dies an drei für das System repräsentativen Punkten. (Hilfe: links und rechts vom Eutektikum sowie am Eutektikum selbst)