



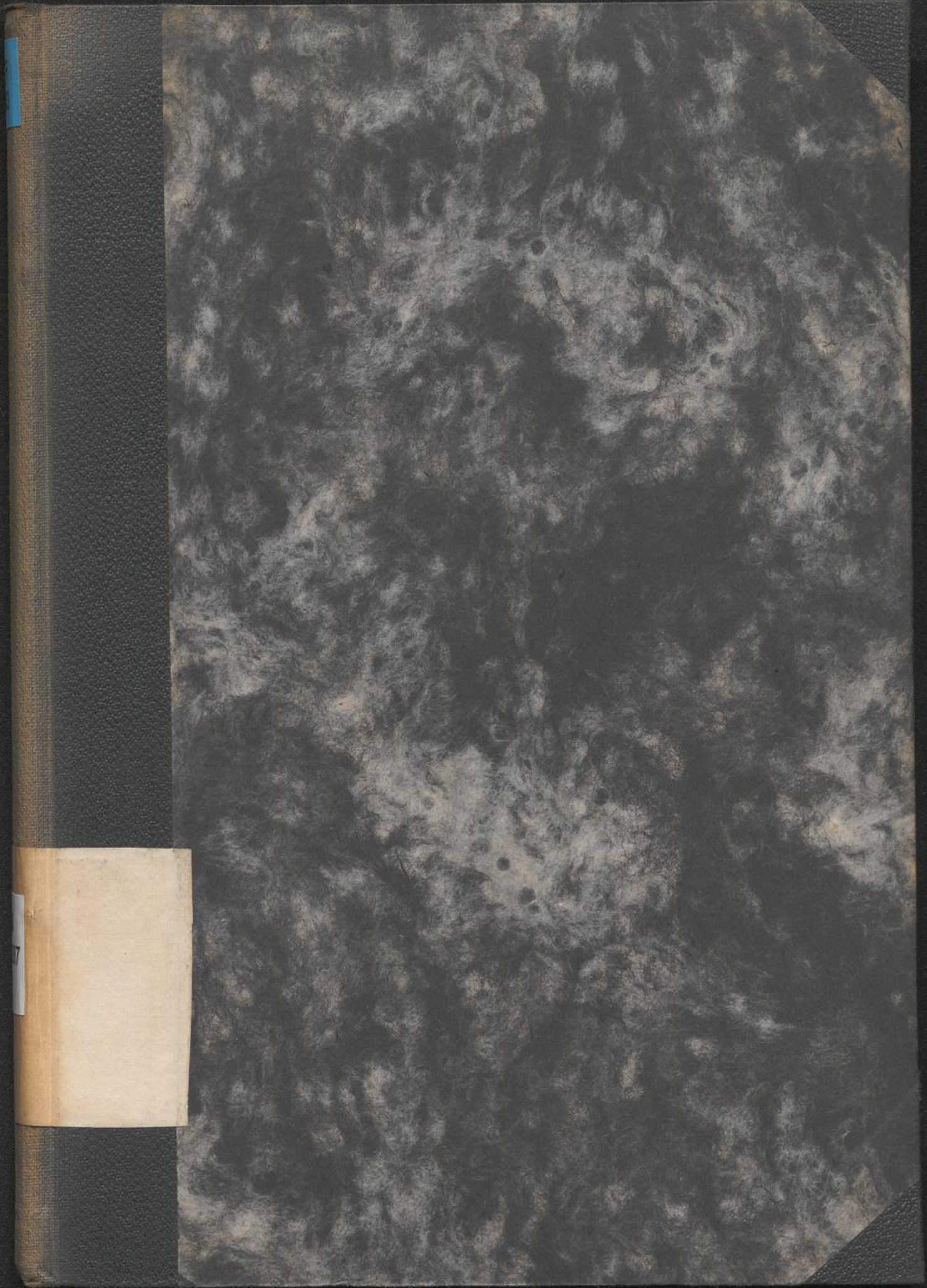
UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

**Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und
ihre Anwendung auf Probleme der Mineralogie,
Petrographie und Geologie**

Marc, Robert

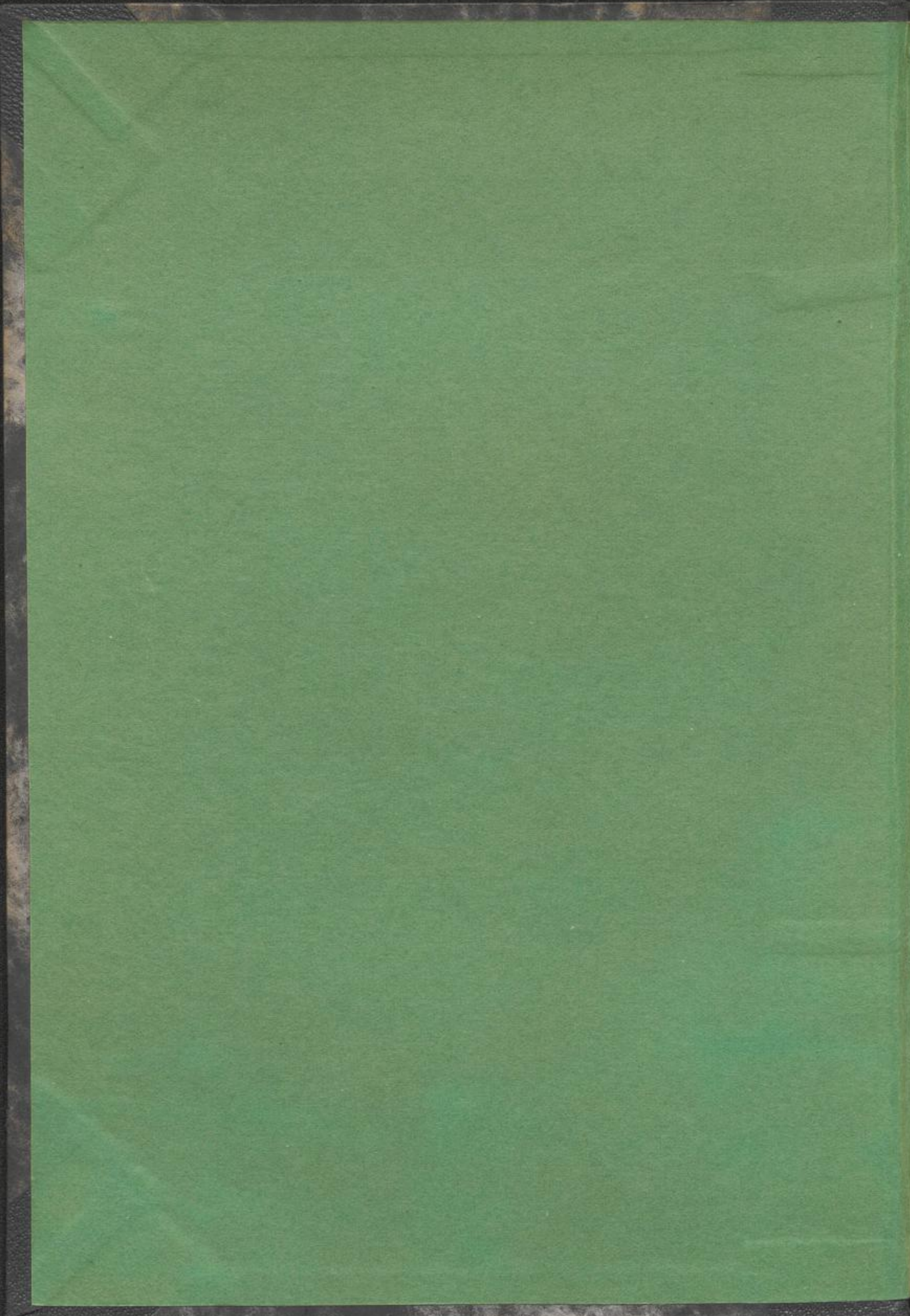
Jena, 1911

[urn:nbn:de:hbz:466:1-77915](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-77915)



Small blue label on the spine.

Small white label on the spine.



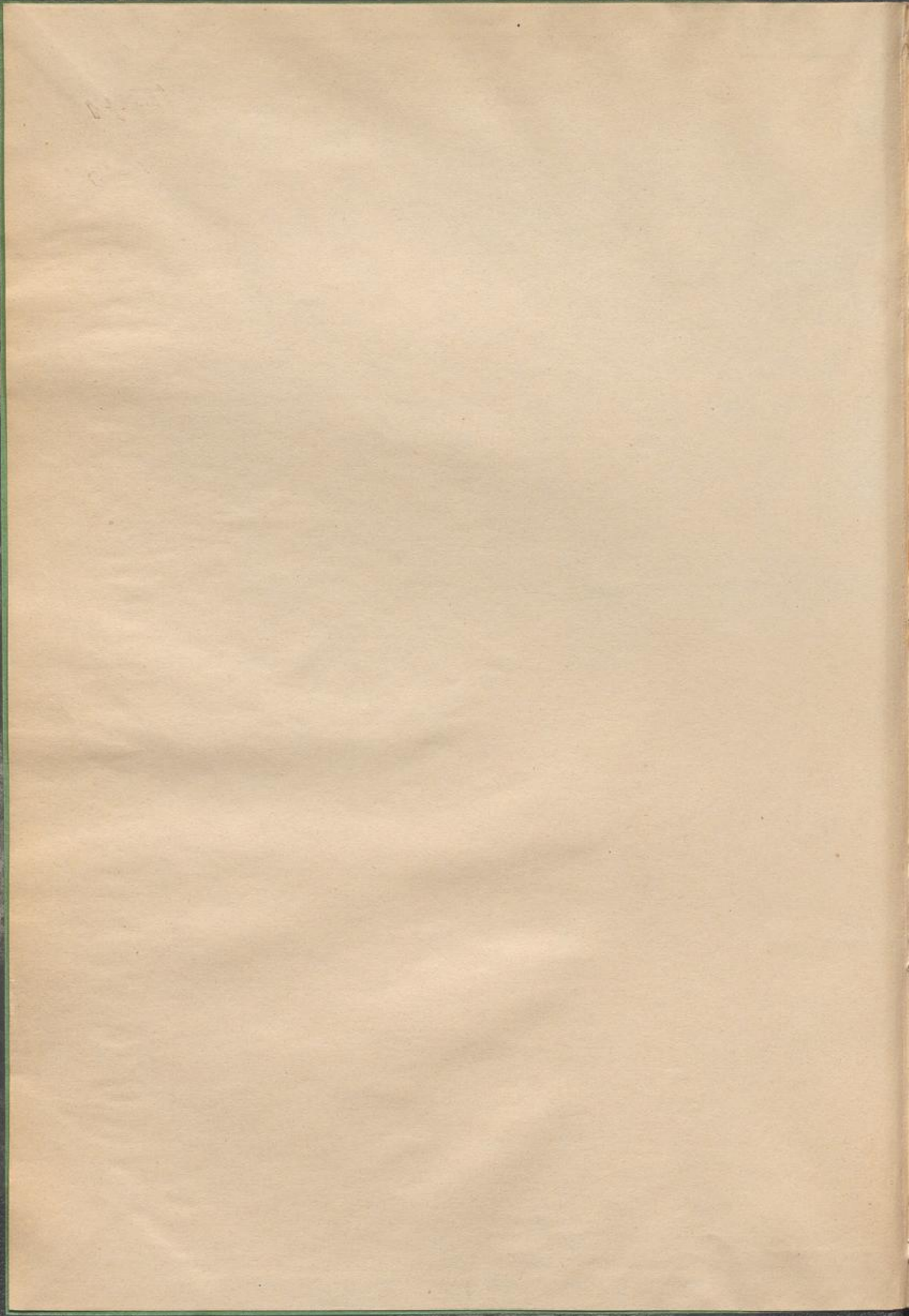
DEUTSCHE

WICHTSLEHRE

PROBLEME DER

PHOTOGRAPHIE UND

STRICH



VORLESUNGEN
ÜBER DIE
**CHEMISCHE
GLEICHGEWICHTSLEHRE**
UND IHRE
ANWENDUNG AUF DIE PROBLEME DER
MINERALOGIE, PETROGRAPHIE UND
GEOLOGIE

VON

DR. ROBERT MARC
A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT JENA

MIT 144 ABBILDUNGEN IM TEXT



JENA
VERLAG VON GUSTAV FISCHER
1911



VORLESUNGEN
AN DER UNIVERSITÄT
PADERBORN
CHEMISCHES
GLEICHGEWICHT
ANWENDUNG AUF DIE
MINERALOGIE, PETROLOGIE UND
GEOLOGIE

Alle Rechte vorbehalten.

03
M
36387



VERLAG VON GUSTAV FISCHER
1911

Vorwort.

In den 4 Jahren, die ich als Dozent der physikalischen Chemie und gleichzeitig als Assistent am hiesigen Mineralogischen Institut zugebracht habe, gewann ich die Überzeugung, daß ein Bedürfnis nach einem Buch vorliege, aus dem auch diejenigen jüngeren Mineralogen, die nicht die Möglichkeit haben, sich eingehend mit der physikalischen Chemie zu befassen, ersehen können, wie die zahlreichen mineralogischen und petrographischen Fragen vom physikalisch-chemischen Standpunkte zu behandeln sind, und das sie in den Stand setzt, sich so viele Kenntnisse ohne besonderen Zeitaufwand anzueignen, als notwendig sind, um die sich ständig häufende Literatur physikalisch-chemisch-mineralogischer Art verstehen und beurteilen zu können. Das Interesse, das meine Vorlesung, die ich unter dem obigen Titel in vergangenem Sommer gehalten habe, bei den Studierenden der Mineralogie gefunden hat, ließ mich annehmen, daß die von mir gewählte Form und Darstellungsmethode genügend verständlich sei, um oben genannten Zweck zu erfüllen. Ich entschloß mich daher zu der Herausgabe dieses Büchleins und habe in demselben gegenüber den Vorlesungen nur relativ wenige Änderungen getroffen.

Um das Buch auch solchen jungen Leuten nützlich zu machen, die sich mit der Ausführung einer Spezialarbeit befassen und ihre Aufgabe gerne von modernen Gesichtspunkten aus behandeln wollen, habe ich mich bemüht, bei allen Kapiteln auf die grundlegenden Lehrbücher zu verweisen und auch möglichst viel Spezialliteratur anzuführen. Lehrbücher mineralogischen Inhalts, wie die Gesteinskunde von Rinne und die Bücher von Rosenbusch finden sich unter der Literatur nicht angeführt, da ich sie jedem Mineralogen als bekannt voraussetze. Mir selbst war es ein großer Genuß bei den Vorarbeiten in denselben zu studieren.

Zum Verständnis der vorliegenden Ausführungen halte ich eine gründliche Kenntnis der allgemeinsten Grundlagen von Physik und

IV

Chemie, wie sie von jedem älteren Studierenden der Naturwissenschaften gefordert wird, für ausreichend.

Es ist erfreulich, daß das alte Vorurteil, als sei die physikalische Chemie nur eine theoretisierende Wissenschaft, mehr und mehr im Verschwinden begriffen ist. Ich möchte die Hoffnung aussprechen, daß das vorliegende Buch auch seinerseits dazu beitragen möge, die Überzeugung zu erwecken, daß sie im Gegenteil dazu berufen ist, in hervorragender Weise nicht nur das Verständnis, sondern auch die Bearbeitung der verschiedenen Naturerscheinungen zu erleichtern.

Das Buch hat im Manuskript vorgelegen Herrn Geheimrat Linck, der mich aufs liebenswürdigste durch zahlreiche wichtige mineralogische Winke unterstützte, sowie meinen Freunden Dr. W. Neumann und Prof. E. Baur in Braunschweig, denen ich gleichfalls für manchen guten Rat zu großem Danke verpflichtet bin. Beim Lesen der Korrekturen unterstützte mich Herr stud. Straubel in dankenswerter Weise.

Jena, im April 1911.

Der Verfasser.

Inhaltsübersicht.

I. Vorlesung:	
Der Begriff des Gleichgewichts in der Chemie	Seite 1—10
II. Vorlesung:	
Einfluß von Änderungen der Konzentration, des Druckes und der Temperatur auf das Gleichgewicht	1—21
a) Massenwirkungsgesetz	12—16
b) Phasenregel	16—21
III. Vorlesung:	
Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck	22—31
Polymorphe Umwandlung	31—40
IV. Vorlesung:	
Abhängigkeit der Stabilität vom Druck	41—48
Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeit und ihr Einfluß auf die Struktur des entstehenden Produktes	48—55
V. Vorlesung:	
Systeme aus zwei Komponenten	56 ff.
VI. Vorlesung:	
Einfluß des Druckes auf Systeme aus zwei Komponenten, deren Ausscheidungsfolge und Ausscheidungsform	73—78
Der Begriff der Lösung	78—84
VII. Vorlesung:	
Die festen Lösungen	85—106
VIII. Vorlesung:	
Systeme aus drei Komponenten	107—117
IX. Vorlesung:	
Systeme aus mehreren Komponenten, von denen die eine flüchtig ist; speziell wäßrige Lösungen	118 ff.
a) Kryohydratischer Punkt; Schmelzpunkt von Hydraten	118—123
b) Die Zersetzung von Hydraten	123—125
c) Dreistoffsysteme	125—126
d) Das isotherme Diagramm	126—131
e) Das granitische Magma	131—136

	Seite
X. Vorlesung:	
Die Untersuchungen van't Hoff's über die ozeanischen Salzablagerungen	137 ff.
a) Einleitende Untersuchungen	139—140
b) Die einzelnen Zweistoffsysteme	140—147
c) Die Kristallisationsbahnen	147—148
XI. Vorlesung:	
Die Untersuchungen van't Hoff's über die ozeanischen Salzablagerungen (Fortsetzung)	149—164
a) Mitberücksichtigung des Chlornatriums	149—153
b) Die Umwandlungsvorgänge und die Methode ihrer Untersuchung	153—157
c) Die wichtigsten Änderungen bei höheren Temperaturen	157—158
d) Prüfung der experimentellen Ergebnisse an den natürlichen Vorkommen	158—164
XII. Vorlesung:	
Gleichgewichte an Oberflächen	165—185
a) Die Adsorptionsreaktionen	165—174
b) Die Natur der Gele und ihre Bedeutung im Mineralreich	174—178
c) Die Adsorption an kristallinen Stoffen	178—185
XIII. Vorlesung:	
Allgemeine geochemische Betrachtungen	186—205

Vorlesung I.

Der Begriff des Gleichgewichts in der Chemie.

Literatur.

Ostwald, Handbuch der Allgemeinen Chemie II, 2, 296.

Nernst, Theoretische Chemie, VI. Aufl., 435 ff.

v. t'Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik.

S. Carnot, Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers, Ostwalds Klassiker, Nr. 37.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik I, 206 ff.

M. H.! Alles fließt, alles verändert sich. Das war bereits eine Beobachtung, die den Alten nicht entgangen ist. Das ist eine Tatsache, von der die geologischen Schichtenfolgen, von der die kosmischen Gesteinsproben, die auf unsere Erde niederfallen, von der die Beobachtungen unserer Fernrohre und Spektralapparate ein beredtes Zeugnis ablegen. Wohin aber alles fließt, d. h. in welchem Sinne sich alle irdischen und kosmischen Vorgänge abspielen, das konnten die Alten in ihrer mehr philosophischen Art, die Dinge zu betrachten, nicht ergründen. Das zu ermitteln blieb unserer realistisch-naturwissenschaftlichen Zeit vorbehalten.

Es war in erster Linie der Franzose Carnot, dem das Verdienst zukommt, Klarheit hierüber erlangt zu haben. Wir können die durch seine Betrachtung geschaffene Erkenntnis vielleicht am einfachsten folgendermaßen zusammenfassen: Wenn irgendeine Änderung stattfindet, wenn sich irgendein Vorgang abspielt, ohne daß äußere Kräfte denselben hervorrufen, so vollzieht sich dieser Vorgang stets so, daß die Arbeitsfähigkeit des sich ändernden Systems abnimmt.

Jedes System, gleichgültig welcher Art es ist, besitzt eine bestimmte Menge von Arbeitsfähigkeit und wenn es arbeitet, so nimmt

dieselbe dauernd ab, bis sie schließlich den Wert Null erreicht. Von einem System mit der Arbeitsfähigkeit Null sagen wir, es befinde sich im Gleichgewicht. Es nähert sich also jedes System, das sich freiwillig verändert, einer Gleichgewichtslage. Ist dieselbe erreicht, so ist jeder freiwillige Vorgang unmöglich.

Nun sehen wir aber fortwährend, daß sich auf der Erde sowie im gesamten Weltall chemische und mechanische Vorgänge abspielen und wir möchten daher geneigt sein, anzunehmen, daß überhaupt nirgends Gleichgewicht herrscht.

Mit dieser Annahme treffen wir zweifellos das Richtige. Solange noch Leben und Bewegung, solange noch Wärme und Kälte bestehen, solange können wir zwar nicht von einem absoluten Gleichgewicht, wohl aber von relativen Gleichgewichten reden.

Eine Wage, die beiderseits gleich belastet ist, erscheint uns im Gleichgewicht; sie wäre es, wenn nicht der Balken, an dem sie hängt, wenn nicht die Bestandteile der Wage selbst chemischen und mechanischen Veränderungen ausgesetzt wären. Stellen wir die Wage daher aus absolut dauerhaftem starrem Material her, und isolieren wir sie vollständig von jeder Berührung mit der Außenwelt, so ist sie für die Ewigkeit im Gleichgewicht. Da dieses aber nicht möglich ist, so wird sich allmählich der Wagebalken verbiegen oder er wird durchrosten oder die Unterlage wird nachgeben und das Gleichgewicht wird sich verschieben.

Ein chemisches Beispiel dürfte hier von Nutzen sein. Es ist bewiesen worden, daß Aragonit (Kalziumkarbonat) sich mit der Zeit in Kalkspat umwandelt. Kalkspat ist die stabile, Aragonit die labile Form. Nehmen wir an, was nicht erwiesen, wohl aber wahrscheinlich ist, daß Kalkspat überhaupt die stabilste Form ist, die das Kalziumkarbonat als solches annehmen kann, dann müßten wir diesen Kalkspat noch nach einer Ewigkeit unverändert wiederfinden. Dies würden wir auch, wenn es uns gelänge, ihn von der Berührung mit der Außenwelt vollständig abzuschließen. Dies aber ist nicht möglich und in der Natur sicherlich nicht der Fall. Und so tropft der Regen auf den Kalkspat nieder und er ist gezwungen, sich mit dem Regenwasser ins Gleichgewicht zu setzen und eine gesättigte Lösung zu bilden, oder Säuerlinge sprudeln über ihn weg und der Kalkspat muß sich ins Gleichgewicht mit ihnen setzen und Bikarbonatlösung bilden. Die mit Kalkspat oder Bikarbonat geschwängerten Wasser aber strömen dem Meere zu. Hier wird das Wasser und mit ihm das gelöste Karbonat von kleinen Lebewesen aufgenommen; letzteres bildet das Knochen-

gerüst dieser Lebewesen, bleibt bei deren Absterben als Aragonit zurück und bildet als solcher die Korallenriffe des Meeres. Hier kann er sich langsam wieder in Kalkspat umwandeln; und tatsächlich bestehen die Korallen älterer Formationen sämtlich aus Kalkspat.

So sehen wir, wie der stabile Kalkspat in den labileren Aragonit übergehen kann, ein Vorgang, der ermöglicht wird durch das Getriebe der Außenwelt und der scheinbar dem oben ausgesprochenen Gesetz widerspricht, aber eben nur scheinbar; denn in Wahrheit ist die gesamte freie Energie der Welt, die Arbeitsfähigkeit derselben durch diesen Vorgang geringer geworden. Die Welt ist ihrem Tode, d. h. dem allgemeinen Gleichgewicht einen Schritt näher gerückt, wenn auch um einen relativ äußerst geringen Betrag.

Wenn wir daher in unseren Betrachtungen von Gleichgewichten reden, so müssen wir uns stets das System, das wir eben betrachten, von jeder Berührung mit der Außenwelt abgeschlossen denken, wenn unsere Betrachtung zu einem Resultate führen soll. Wir können dann die einzelnen Faktoren, die auf unser Gleichgewicht einen Einfluß haben können, in diese Absperrung Stück für Stück hereinlassen und ihren Einfluß analysieren. Haben wir einmal den Aragonit in Kalkspat sich umwandeln sehen, so wissen wir, daß letzterer in unserer ewigen Isolierzelle ewig im Gleichgewicht bleiben, sich nie wieder in Aragonit verwandeln wird. Lassen wir nun von außen in diese Isolierzelle Wasser hineintreten, so sehen wir, wie dieses durch einen freiwilligen Vorgang von dem Kalkspat bis zu einem gewissen Quantum aufnimmt und so ein neues Gleichgewicht zwischen Kalkspat und seiner gesättigten wäßrigen Lösung zustande kommt. Wir öffnen jetzt von neuem die Tore unserer gedachten Isolierzelle und lassen Kohlensäure hinzutreten. Wieder findet ein freiwilliger Vorgang statt, das Wasser nimmt Kohlensäure auf und bildet mit dem kohlensauren Kalk lösliches Bikarbonat, mit dem es sich sättigt. Nach einiger Zeit tritt Ruhe ein und wieder haben wir ein ewiges Gleichgewicht, sofern nur unsere Isolierzelle dicht hält.

Noch vor einem anderen Fehler müssen wir uns hüten. Aus der Tatsache allein, daß ein Stoff, daß irgend eine Erscheinung scheinbar sehr lange Zeiten besteht, dürfen wir nicht folgern, daß dieselben sich im Gleichgewicht befinden. Schon bei unserem Kalkspat haben wir in dieser Hinsicht eine nicht bewiesene Annahme gemacht. Es ist keineswegs ausgeschlossen, daß auch in unserer Isolierzelle der Kalkspat eine Umwandlung erfährt in eine andere noch beständigere, uns noch nicht bekannte Form. Weder die Tatsache, daß wir eine solche

Umwandlung nicht beobachten können, noch das Vorkommen des Kalkspates in den geologisch ältesten Zeiten ist ein Beweis gegen diese Möglichkeit, denn auch der Aragonit ist viele tausende von Jahren alt und zeigt vielfach noch keine Spur von einer Umwandlung. Ebensogut aber wie es möglich ist, daß eine Umwandlung viele tausende von Jahren braucht, ebensogut kann sie auch Jahrmilliarden in Anspruch nehmen.

Aus dem genannten Beispiel geht also hervor, daß wir in allen Fällen nur mit Einschränkung von Gleichgewichten reden dürfen. Die Zeit, die ein System scheinbar unverändert bleibt, ist aber unter keinen Umständen ein Kriterium für das Gleichgewicht. Wir werden im weiteren Verlaufe dieser Vorlesung solche Kriterien kennen lernen.

Wir wollen zunächst die einzelnen möglichen Fälle chemischer Gleichgewichte besprechen. Schon das Wort Gleichgewicht legt einen Vergleich mit der Mechanik nahe und ich will daher einmal an dieser anschaulicheren Wissenschaft die verschiedenen Fälle mit Ihnen durchgehen.

Sie sehen hier (Fig. 1) zunächst eine Spiralfeder, die absolut elastisch zu denken ist. An dieser Feder hängt ein Gewicht, durch welches dieselbe eine ganz bestimmte Dehnung erfährt. Die nach oben wirkende Kraft der Feder und die nach unten wirkende Kraft der Schwere halten sich gegenseitig das Gleichgewicht. Erhöhe ich die nach unten wirkende Komponente durch Auflegung eines Übergewichtes, so erfährt das Gleichgewicht eine meßbare endliche Verschiebung. Entferne ich das Übergewicht wieder, so kehrt die Feder wieder in ihre alte Gleichgewichtslage zurück. Bereits ein sehr kleines, theoretisch ein unendlich kleines Übergewicht genügt, um das Gleichgewicht zu verschieben. Die Verschiebung wird aber entsprechend sehr klein bzw. unendlich klein sein. In allen Fällen sucht das System nach Entfernung des Übergewichtes seine alte Gleichgewichtslage wieder auf.

Hier (Fig. 2) sehen Sie eine Rolle, die wir als absolut reibungslos laufend ansehen wollen. Über die Rolle hängen an einem gewichtslos zu denkenden Faden zwei absolut gleiche Gewichte. Dieses System ist in jeder Stellung im Gleichgewicht; bringen wir aber auf das eine Gewichtsstück nur ein unendlich kleines Übergewicht, so wird das Gleichgewicht vollständig gestört. Das Gewicht sinkt vollständig zu Boden. Entferne ich das Übergewicht, so herrscht wieder Gleichgewicht und bringe ich es nun auf das andere Gewichtsstück, so sinkt wiederum dieses vollständig.

Die beiden Fälle unterscheiden sich in einem wesentlichen Punkte. In dem ersteren bringt eine unendlich kleine Änderung einer der

beiden Kräfte eine unendlich kleine, eine endliche Änderung, eine endliche Verschiebung des Gleichgewichtes hervor; in dem andern Falle entspricht einer unendlich kleinen Änderung einer der sich das Gleichgewicht haltenden Kräfte eine vollständige Verschiebung des Gleichgewichtes.

Beide Fälle haben aber andererseits auch einen ganz wesentlichen Punkt gemeinsam: Verstärkt man die eine der wirkenden Kräfte um einen unendlich kleinen Betrag, so vollzieht sich der Vorgang in der einen Richtung; schwächt man sie um ebensoviel, oder, was das gleiche bedeutet, verstärkt man die Gegenkraft, so vollzieht sich der Vorgang

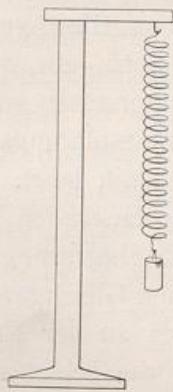


Fig. 1.

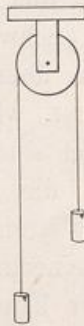


Fig. 2.

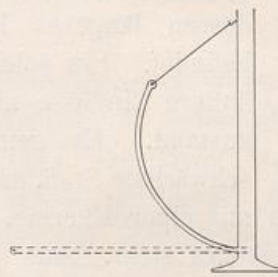


Fig. 3.

in der entgegengesetzten Richtung. Wir sagen, der Zustand resp. der Vorgang ist umkehrbar oder reversibel. Hier haben wir nun das gesuchte Kriterium für den wahren Gleichgewichtszustand: die Umkehrbarkeit. Nur da handelt es sich um ein wahres Gleichgewicht, wo der Zustand durch eine unendlich kleine Kraft in der einen Richtung und durch eine unendlich kleine Gegenkraft in der anderen Richtung geändert werden kann.

Ganz anders verhält sich diese gespannte Uhrfeder hier (Fig. 3), die durch einen Faden in ihrer Lage festgehalten wird. Auch dieses System scheint sich dauernd in Ruhe zu befinden. Tatsächlich ist dies nicht der Fall, denn durch die dauernde Wirkung der Feder erfährt der Faden eine, wenn auch zunächst unmerkliche Dehnung, und denken wir uns die Kraft der Feder ständig gleichbleibend, so muß schließlich der Faden dieser dauernden Beanspruchung nachgeben und dann strebt die Feder mit großer Kraft einer neuen Ruhelage zu. Was aber die Feder vielleicht erst in hunderten von Jahren fertig bringen würde, das vermögen wir durch ein Streichholz, durch eine

Schere oder einen Tropfen Säure in wenigen Sekunden zu bewirken. Auch hier vermögen wir also durch einen praktisch unendlich kleinen Einfluß den Zustand vollständig zu verschieben. Was aber den Zustand der gespannten Feder von den beiden früher betrachteten Fällen wesentlich unterscheidet, das sind vor allen Dingen zweierlei Tatsachen: erstens steht die Energie, mit der die Feder ihrer neuen Ruhelage zustrebt, in gar keiner Beziehung zu der Kraft, die erforderlich war, sie aus der ersten Lage zu entfernen und zweitens vermag die gleiche äußerst kleine Kraft, die die erste Ruhelage gestört hat, dieselbe keineswegs wieder herzustellen. Der Zustand ist nicht umkehr-



Fig. 4.

bar. Es handelt sich also im Fall der gespannten Feder nur um ein scheinbares, nicht um ein wahres Gleichgewicht.

Schließlich sehen Sie hier (Fig. 4) noch ein viertes System. Ein Stab, dessen Schwerpunkt unterstützt ist und dessen längeres Ende sich über dem Unterstützungspunkt befindet. Ein solcher Stab ist, wie die Mechanik lehrt, wenn äußere Einflüsse ausgeschaltet sind, in einem dauernden Ruhezustand. Es genügt aber die leiseste Erschütterung, der schwächste Stoß, und der Stab strebt einer neuen Gleichgewichtslage zu mit einer Energie, die in keinerlei Verhältnis zu der Energie des Anstoßes steht. Aus dieser Lage kann er nicht von selbst wieder in seine frühere Lage zurückgelangen. Es handelt sich also hier um einen nicht reversiblen Vorgang, um ein falsches Gleichgewicht. Einen solchen Zustand, der an und für sich dauernd, aber nicht reversibel ist, bezeichnet bekanntlich die Mechanik als metastabiles Gleichgewicht.

Alle die vier besprochenen Fälle haben ihre Analoga in der Chemie.

Als Beispiel für den Fall 1 betrachten wir Wasser, das in einem geschlossenen Raume in Berührung mit seinem Dampf steht. Steigern wir die Temperatur, so verdampft Wasser und es steigt infolgedessen der Druck des Dampfes, der einer weiteren Verdampfung entgegenwirkt. Kühlen wir wieder ab, so tritt Kondensation ein und der alte Zustand stellt sich wieder her. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Dampfdruck einer unendlich kleinen Änderung der Temperatur eine unendlich kleine Änderung des Dampfdruckes. Sie sehen ein vollständiges Analogon für das Gleichgewicht zwischen Spiralfeder und Gewicht.

Ein chemisches Beispiel für den Fall 2 bietet uns schmelzendes Eis dar. Die Temperatur dieses Eises beträgt bekanntlich bei Atmosphärendruck 0° . Erhöhen wir die Temperatur nur um einen äußerst

kleinen Betrag, so verschwindet sämtliches Eis und wir haben reines Wasser. Erniedrigen wir sie um ebensoviel, so verschwindet alles Wasser und wir haben reines Eis. Einem unendlich kleinen Einfluß entspricht also eine vollständige Änderung des Gleichgewichtes in der einen, einem unendlich kleinen entgegengesetzten Einfluß eine vollständige Änderung in der entgegengesetzten Richtung.

Für den Fall 3 haben wir zahlreiche Beispiele. Ein Häufchen Schießpulver ist einer solchen gespannten Feder vergleichbar. Scheinbar ist dasselbe im Gleichgewicht und dennoch müssen wir annehmen, daß es, wenn auch unendlich langsam, sich verändert und einer anderen Gleichgewichtslage zustrebt. Es genügt aber ein lokaler Stoß oder ein kleines Fünkchen und mit elementarer Gewalt erfolgt der vollständige Übergang in ein neues Gleichgewicht, aus dem nunmehr eine Rückkehr in den früheren Zustand nicht möglich ist. Der Vorgang ist irreversibel.

Auch für den Fall 4 hat man (und namentlich Ostwald ist der Hauptvertreter dieser Ansicht) chemische Analoga zu finden geglaubt, und zwar in den Überschreitungerscheinungen und deren Auslösung. Ich will hier nur einen einzelnen dieser Fälle anführen, mit dem wir viel operieren müssen; es ist die Übersättigung von Lösungen oder Unterkühlung von Schmelzen.

Ich habe hier in einem zugeschmolzenen Röhrchen etwas Natriumthiosulfat, gelöst in seinem eigenen Kristallwasser. Dieses steht schon 3 Tage unverändert. Dennoch müßte es bei der gegebenen Temperatur fest, kristallinisch, sein. Ich bin imstande dieses Präparat auch noch Jahre hindurch aufzubewahren, ohne daß Kristallisation eintritt. Es genügt aber ein einziges Körnchen Thiosulfat, um die ganze Masse alsbald zum Erstarren zu bringen und nun kehrt das Thiosulfat nicht freiwillig wieder in den flüssigen Zustand zurück. Ob hier tatsächlich im flüssigen Thiosulfat ein dauernder Zustand vorliegt, entsprechend dem in metastabiler Lage befindlichen Stabe oder ob hier kein Unterschied gegen den entsprechenden Fall 3 besteht, ob also die Kristallisation bei Abwesenheit eines Keimes nur zu langsam erfolgt, um beobachtet werden zu können, ist eine offene Frage. Doch sprechen gerade neuere Untersuchungen sehr für die Ostwaldsche Ansicht.

Wir wollen jedenfalls unter Gleichgewichten stets nur wahre reversible Gleichgewichte verstehen, wie sie in Fall 1 und 2 charakterisiert worden sind. Bei ihnen finden wir stets einen strengen Zusammenhang zwischen wirkender Kraft und Wirkung; bei den irreversiblen

Vorgängen aber, bei den falschen Gleichgewichten, besteht zwischen Kraft und Wirkung keinerlei Zusammenhang.

Sie sehen hier als einen letzten Vergleich zwei schiefe Ebenen (Fig. 5 *a*, *b*); in dem einen Falle (*b*) liegt ein Klotz oben vor der Ebene, ein kleiner Stoß genügt, um ihn zum Gleiten zu bringen und er rutscht freiwillig zu Tal. Hier besteht kein Zusammenhang zwischen Kraft und Wirkung. Ein Riesengletscher kann durch einen einzigen warmen Sommertag ins Gleiten kommen und auf seinem Wege Wälder forrasieren und Dörfer dem Erdboden gleich machen. Der Gletscher ist eben niemals in einem richtigen Gleichgewicht gewesen.

Liegt aber der Klotz wie in 5 *a* am Boden und wird nun von einer Kraft den Berg hinaufgeschoben, dann ist die Höhe, bis zu der er hinaufgeschoben wird, ein genaues Maß für die wirkende Kraft und wenn die Kraft nachläßt und der Klotz wieder hinabgleitet, so vermag er eine Arbeit zu leisten, die jener Kraft vollständig äquivalent ist.

Wir haben bisher ganz allgemein das Wesen der Gleichgewichte kennen gelernt; wir wollen noch einige spezielle Eigenschaften der chemischen Gleichgewichte betrachten.

Wir haben hier 2 verdünnte Lösungen zweier chemisch sehr nahe verwandter Stoffe, des Barium- und Kalziumchlorides. Setze ich zu

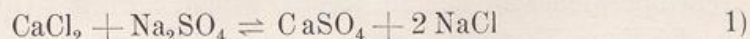


Fig. 5.

diesen Lösungen eine gleichfalls sehr verdünnte Lösung von Natriumsulfat, so bleibt in dem einen Glas das Flüssigkeitsgemisch klar, im anderen setzt sich ein dicker weißer

Niederschlag ab. Trotz dieser scheinbaren Verschiedenheit ist aber der Vorgang, der sich in beiden Gläsern abspielt, zunächst der gleiche.

Das Chlorid des Kalziums setzt sich um zu Sulfat nach der Formel:



Dieser Vorgang erfolgt aber keineswegs quantitativ, sondern nur bis zu einem ganz bestimmten Verhältnis zwischen den vier oben angedeuteten Stoffen.

Beim Bariumsalz erfolgt der Vorgang zunächst genau ebenso, aber das entstehende Bariumsulfat ist ein äußerst schwerlöslicher Stoff, es fällt daher aus der Lösung aus und entzieht sich so dem Gleichgewicht. Es muß neues Bariumsulfat gebildet werden, das wieder ausfällt und das geht so fort, bis nahezu sämtliches Natriumsulfat sich zu Bariumsulfat umgesetzt hat. Da das Bariumsulfat nicht absolut

unlöslich ist, so wird zum Schluß eine geringe Menge desselben in der Lösung bleiben und von dieser wird die Menge des ebenfalls noch in der Lösung verbleibenden Natriumsulfats abhängig sein. Während also im ersteren Falle das Gleichgewicht nur von der Konzentration der zusammengebrachten Stoffe abhängt, so ist es in diesem Falle auch durch die Löslichkeit des Bariumsulfats bedingt.

Wir haben hier ein Gleichgewicht einerseits zwischen dem festen Bariumsulfat am Boden und der Lösung und andererseits zwischen den noch in der Lösung befindlichen Stoffen.

In dem ersteren Fall besteht das Gleichgewicht in einem einzigen homogenen Medium, ein Gleichgewicht zwischen Stoffen, die äußerlich durch nichts von einander getrennt sind. Wir wollen ein solches ein homogenes Gleichgewicht nennen. Im anderen Fall nehmen am Gleichgewicht Stoffe teil, die durch eine Grenzfläche äußerlich von einander getrennt, also äußerlich heterogen sind. Wir nennen es daher ein heterogenes Gleichgewicht.

Die durch Grenzflächen getrennten heterogenen Medien bezeichnet man nach dem Vorgange von Gibbs als Phasen. Da wir es in unserem Vortrag hauptsächlich mit solchen heterogenen Gleichgewichten zu tun haben werden, wollen wir uns noch durch einige weitere Beispiele mit der Natur derselben vertraut machen.

In diesem Glase befinden sich zwei Flüssigkeiten: Wasser und Amylalkohol. Letzterer ist rot gefärbt. Ich kann dieselben noch so oft durch einander schütteln, sie werden sich in kurzer Zeit wieder in zwei Schichten trennen. Zwischen diesen beiden scharf von einander getrennten Schichten besteht Gleichgewicht. Die eine besteht aus Wasser und wenig Amylalkohol, die andere aus Amylalkohol und wenig Wasser. Auch der zugesetzte Farbstoff nimmt am Gleichgewichte teil; sie sehen, daß auch die wäßrige Lösung schwach gefärbt ist. Würde ich die Konzentration des Farbstoffes in der alkoholischen Lösung verdoppeln oder verdreifachen, so würde sich auch diejenige in der wäßrigen Lösung verdoppeln oder verdreifachen. Wir sagen: der Farbstoff verteilt sich nach dem Verteilungsgesetz, welches nur ein Spezialfall eines ganz allgemeinen Gesetzes, des Henryschen Gesetzes ist¹⁾.

1) Dieses Henrysche Gesetz, das wir öfters anzuwenden Gelegenheit haben werden, besagt folgendes: Wenn ein Stoff sich zwischen zwei mit einander nicht mischbaren Lösungsmitteln, die wir A und B nennen wollen, verteilt, so ist seine Konzentration in der Schicht A stets derjenigen in der Schicht B proportional.

Ganz anders liegen die Verhältnisse hier bei diesem System, das aus konzentrierter Kupferchloridlösung und Wasser besteht. Wir haben wieder zwei Schichten, aber wenn wir dieselben durcheinander schütteln würden, so würden sie eine einzige homogene Lösung bilden, die sich nicht wieder differenzieren würde. Aber auch so sehen wir schon, daß die scharfe Grenzfläche fehlt und je länger wir warten würden, um so mehr würde die Grenzfläche sich verwischen, und schließlich würde das ganze System in allen Teilen homogen sein. Wir sehen, daß hier das heterogene Gebilde unbeständig, im Gleichgewicht dagegen das homogene Gebilde ist. Wir können aus dieser Beobachtung die wichtige Folgerung ziehen, daß ein heterogenes System nur dann im Gleichgewicht sich befindet, wenn scharfe Grenzen zwischen seinen einzelnen Phasen existieren. Ein System mit verwaschenen Grenzen mit allmählichen Übergängen kann niemals im Gleichgewicht sein. Ein solches befindet sich stets auf dem Wege zu einem Gleichgewicht. Es sind das Betrachtungen, die bei der Beurteilung des Verhaltens von Mischkristallen von Wichtigkeit sein werden.

Sei also seine Konzentration in A = c_1 in B = c_2 , so ergibt das Henrysche Gesetz die Beziehung

$$c_1 = kc_2,$$

wo k die Proportionalitätskonstante bedeutet. Verdoppeln wir also die Konzentration des gelösten Stoffes in A, so muß sie auch in B verdoppelt, verdreifachen wir sie in A, so muß sie auch in B verdreifacht werden. Dies Gesetz ist davon unabhängig, welchen Aggregatzustand die einzelnen Schichten haben. Ist z. B. die eine Schicht gasförmig, die andere flüssig, so wird die Konzentration des Gases in der flüssigen Schicht dem Gasdruck proportional sein, da bekanntlich die Konzentration eines Gases dem Druck proportional wächst.

II. Vorlesung.

Einfluß von Änderungen der Konzentration, des Druckes und der Temperatur auf das Gleichgewicht.

Literatur.

- Nernst, Theoretische Chemie VI, 435 ff., 641 ff.
v. t'Hoff, Vorlesungen über theoret. u. phys. Chemie, Bd. I.
Findlay, Die Phasenregel und ihre Anwendung.
Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte.

Wir hatten in der letzten Stunde die Gleichgewichte kennen gelernt und gesehen, daß sie durch gewisse wohldefinierte Kräfte in ganz bestimmter Weise geändert werden. Wir werden naturgemäß fragen, welcher Art diese Kräfte sind.

Auf ein Gleichgewicht wirken vor allen Dingen ein: thermische Kräfte (die Temperatur), mechanische Kräfte (der Druck) und chemische Kräfte (die Konzentration der beteiligten Stoffe).

Für die Art des Einflusses dieser drei Faktoren haben wir ein ganz allgemeines Gesetz. Dieses können wir folgendermaßen formulieren: üben wir auf ein bestehendes chemisches Gleichgewicht einen Einfluß aus, so wird dasselbe so verschoben, daß es diesem Einfluß sich zu entziehen trachtet. Oder: Es wird durch den Einfluß ein Vorgang hervorgerufen, der diesen Einfluß zu schwächen bestrebt ist.

An dem Beispiel des Gleichgewichtes zwischen Spiralfeder und Gewicht war das leicht zu übersehen; durch einen verstärkten Zug nach unten wurde die Feder gespannt und dadurch veranlaßt, einen verstärkten Zug nach oben auszuüben. Bei dem analogen chemischen Gleichgewicht zwischen Wasser und seinem Dampf findet das Gleiche statt: durch Erwärmen wird die Verdampfung gesteigert, dadurch aber

steigt der Druck, der einer weiteren Verdampfung entgegenwirkt. Beim Beispiel des schmelzenden Eises bewirken wir durch Wärmezufuhr eine zunehmende Schmelzung, also einen Vorgang, der Wärme verzehrt, die wirkende Kraft schwächt.

Im speziellen gestaltet sich bei den drei verschiedenen oben genannten Arten der Beeinflussung chemischer Gleichgewichte die Regel folgendermaßen:

Übe ich auf ein chemisches Gleichgewicht einen Einfluß durch Erwärmen aus, so verschiebe ich das Gleichgewicht in der Richtung, die Wärme verzehrt.

Wenn man daher durch Erwärmen einen Vorgang hervorruft, der unter Wärmeentwicklung verläuft, so kann es sich nicht um eine Gleichgewichtsverschiebung handeln, sondern um einen irreversibeln Vorgang analog der Pulverexplosion.

Durch Druck muß ein Gleichgewicht in der Richtung verschoben werden, daß die Tendenz dem Drucke entgegenzuwirken steigt, daß also die Spannung wächst, d. h. das Volum abnimmt.

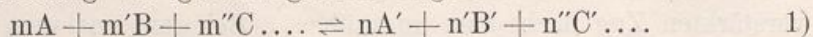
Schließlich muß durch Erhöhung der Konzentration eines Bestandteiles ein Gleichgewicht so verschoben werden, daß es bestrebt ist, durch Konzentrationsverminderung derselben entgegenzuwirken, daß also seine Tendenz steigt, den betreffenden Stoff auszuscheiden oder zu verbrauchen.

Das besprochene allgemeine Gesetz, das von fundamentaler Bedeutung ist, können wir als das Gesetz von Actio und Reactio bezeichnen.

Die Thermodynamik hat nun nicht nur das eben geschilderte qualitative Gesetz, sondern auch einen quantitativen Zusammenhang zwischen der chemischen Natur des Gleichgewichtes und der Beeinflussung, welches dasselbe durch eine definierte Kraft erfährt, gegeben. Die mathematischen Ausdrücke, die diesen Zusammenhang darstellen, sollen hier in fertiger Form dargelegt werden:

Die fundamentalste der drei Formeln gibt den Zusammenhang zwischen Konzentration der beteiligten Stoffe und dem Gleichgewicht wieder, während Druck und Temperatur als unveränderlich betrachtet werden.

Wir gehen von einer beliebigen chemischen Reaktion aus, deren Reaktionsgleichung wir ganz allgemein folgendermaßen fassen wollen:



Hierin sind A, B, C . . . die reagierenden, A', B', C' . . . die entstehenden Stoffe, während m, m', m'' . . . n, n', n'' . . . die Anzahl der Moleküle

bedeuten, mit der jeder dieser Stoffe am Gleichgewicht beteiligt ist. Die beiden entgegengesetzten Pfeile bedeuten, daß der Vorgang umkehrbar ist, d. h. in beiden Richtungen verlaufen kann und daß im Endzustand sowohl die reagierenden als die entstehenden Stoffe vorhanden sind.

Als erläuterndes Beispiel betrachten wir das im vorigen Kapitel erwähnte Gleichgewicht $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + 2 \text{NaCl}$, die obige Gleichung besteht hier beiderseits aus zwei Gliedern, für A wäre CaCl_2 , für B Na_2SO_4 , für A' CaSO_4 und für B' NaCl zu setzen; m, m' und n wären je 1, während n' = 2 wäre.

Die erwähnte Formel besagt nun, daß der Quotient aus den Produkten der Konzentrationen der reagierenden und der entstehenden Stoffe für gegebenen Druck und Temperatur eine Konstante ist. Nennen wir die am Gleichgewicht beteiligten Konzentrationen der Stoffe der obigen allgemeinen Gleichung C_A , C_B , C_C bzw. $C_{A'}$, $C_{B'}$, $C_{C'}$, so erhalten wir darnach die Gleichung

$$K = \frac{C_A^m \times C_B^{m'} \times C_C^{m''} \dots}{C_{A'}^n \times C_{B'}^{n'} \times C_{C'}^{n''} \dots} \quad 2)$$

wo K die eben erwähnte Konstante, die sog. Gleichgewichtskonstante darstellt.

Für unser spezielles Beispiel würden wir hiernach erhalten:

$$K = \frac{C_{\text{CaCl}_2} \times C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{CaSO}_4} \times C_{\text{NaCl}}^2} \quad 3)$$

wenn C_{CaCl_2} , $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ etc. die am Gleichgewicht beteiligten Konzentrationen des Ca_2Cl_2 , Na_2SO_4 etc. bedeuten.

Wir sehen, daß wir nicht nach Belieben die Konzentration einer einzelnen Komponente des Gleichgewichtes verschieben können. Würden wir z. B. die Konzentration von A verdoppeln, so wäre K nicht mehr konstant, wie es das Gesetz verlangt, sondern größer. Es muß also einer Vergrößerung von A auch eine Vergrößerung der Konzentration der entstehenden Stoffe in dem Maße entsprechen, daß K unverändert bleibt.

Das wichtige Gesetz, das wir hier kennen gelernt haben, ist das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage.

Während also K bei konstanter Temperatur und konstantem Druck unverändert bleibt, ist es von Druck und Temperatur abhängig. Nennen wir die Gleichgewichtskonstanten für zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 bzw. K_1 und K_2 , so lautet die mathematische Beziehung:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad 4)$$

In dieser Formel sind R die Gaskonstante¹⁾, die im Wärmemaß rund 2 cal. beträgt und Q die Wärmetönung der betreffenden Reaktion, wie sie auf kalorimetrischem Wege gemessen werden kann. Die Temperaturen sind in Graden der absoluten Skala gezählt²⁾. Dieses Gesetz ist von v. t'Hoff ermittelt worden.

Kennen wir z. B. das Gleichgewicht zwischen Wasser und einem beliebigen festen Stoff, d. h. die Löslichkeit desselben bei einer Temperatur T_1 und kennen wir ferner die Wärmetönung der Auflösung Q , so können wir hieraus die Löslichkeit für eine andere vielleicht experimentell nicht zugängliche Temperatur T_2 ermitteln. Leider ist der Wert der Wärmetönung Q im allgemeinen selbst wieder eine Funktion der Temperatur, so daß die quantitative Anwendbarkeit der eben gegebenen Formel meist auf solche Fälle beschränkt ist, bei denen es sich um relativ geringe Änderungen der Temperatur handelt.

Gerade bei geologischen Betrachtungen werden wir uns mehr mit der qualitativen Benutzung des Gesetzes begnügen müssen.

Nicht weniger wichtig wäre ein Gesetz, das die Abhängigkeit des Gleichgewichtes vom Druck in einem mathematischen Ausdruck geben würde. Eine solche Formel ist zwar von Planck aufgestellt worden, sie ist der oben für die Temperatur gegebenen sehr ähnlich, besitzt aber eine noch eingeschränktere Anwendbarkeit³⁾.

Dagegen werden wir in der nächsten Stunde eine Gleichung kennen lernen, die den Einfluß des Druckes auf Schmelz- und Umwandlungspunkte darstellt und von der wir im Verlauf unserer Besprechungen umfassenden Gebrauch machen werden.

Als Erläuterung für das Gesagte wollen wir ein chemisches Beispiel betrachten, das für die petrographischen Vorgänge von großer Bedeutung sein dürfte. Es ist das die Reaktion zwischen Fluorsilizium und Wasser, die zur Bildung von Kieselsäure und Flußsäure führt⁴⁾.

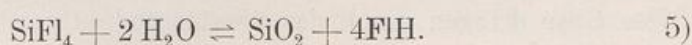
1) Über die Gaskonstante siehe die Lehrbücher der Physik; über die Berechnung ihres numerischen Wertes Nernst, Theoretische Chem., 6. Aufl., 51.

2) Man erhält die absoluten Temperaturen bekanntlich durch Addition von 273 zu der in Celsiusgraden gemessenen Temperatur. Also z. B. $+20^\circ \text{C} = 293^\circ \text{absol.}$ $-20^\circ \text{C} = 253^\circ \text{absol.}$

3) Dagegen bringt natürlich auch hier das qualitative Gesetz von Actio und Reactio den Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht ausnahmslos zum Ausdruck.

4) Baur, Chem. Kosmog., München 1903, S. 88. Ztschr. f. phys. Ch. 48, S. 483 (1904).

Die chemische Gleichung lautet also:



Die Pfeile deuten hier wiederum an, daß es zwischen den 4 Stoffen zu einem Gleichgewicht kommt.

Das Massenwirkungsgesetz würde für dieses Gleichgewicht ergeben:

$$K = \frac{C_{\text{SiFl}_4} \times C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{C_{\text{SiO}_2} \times C_{\text{FlH}}^4} \quad 6)$$

Wir denken die Verhältnisse nun aber so gewählt, daß alle Stoffe mit Ausnahme der Kieselsäure dampfförmig sind. Dann wird die entstehende Kieselsäure ähnlich wie das unlösliche Baryumsulfat in Kap. 1 S. 9 sich durch Abscheidung dem Gleichgewicht entziehen und nur entsprechend ihrem sehr geringen Dampfdruck an demselben teilnehmen. Dieser Dampfdruck ist aber bei gegebener Temperatur konstant, der Wert von K muß demnach von der Menge der vorhandenen Kieselsäure unabhängig sein und Formel 6 vereinfacht sich daher zu

$$K = \frac{C_{\text{SiFl}_4} \times C_{\text{H}_2\text{O}}^2}{C_{\text{FlH}}^4} \quad 7)$$

Wir sehen leicht ein, daß eine Erhöhung der Wasserdampfkonzentration das Gleichgewicht zugunsten der Flußsäure verschieben muß, also zugunsten der rechten Seite der Gleichung 5, daß aber z. B. eine Vervierfachung der Wasserdampfkonzentration nur eine Verdoppelung der Flußsäurekonzentration bewirken wird.

Thermochemische Messungen haben nun gezeigt, daß der Vorgang der FlH- und SiO₂-Bildung von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet ist. Es muß daher durch Temperaturerhöhung der Wert von K wachsen, d. h. die Konzentration von SiFl₄ und H₂O erhöht, das Gleichgewicht der Gleichung 5 zugunsten der linken Seite der Gleichung verschoben werden.

Wir sehen ferner, daß bei der Vereinigung von 1 Molekül SiFl₄ und 2 Molekülen Wasserdampf 4 gasförmige Moleküle Fluorwasserstoff gebildet werden. Der Vorgang der Fluorwasserstoffbildung ist mithin von einer bedeutenden Ausdehnung begleitet, er muß daher durch Drucksteigerung rückgängig gemacht werden. Unter erhöhtem Druck muß sich das Gleichgewicht zugunsten von SiFl₄ und Wasser verschieben.

Aus dem erstarrenden Magma der Tiefengesteine entweichen bekanntlich bedeutende Mengen von Gasen, unter denen neben großen

Mengen Wasserdampf auch die Fluorwasserstoffsäure eine Rolle spielt. Diese Gase dringen durch das überlagernde Gestein. In bedeutenden Tiefen und so lange die Gase noch eine hohe Temperatur besitzen vollzieht sich hierbei zwischen der Fluorwasserstoffsäure und dem Quarz des erstarrten Gesteines die Reaktion in der Richtung der Bildung des Fluorsiliziums. Gelangen die Gase aber an Stellen geringeren Drucks und tieferer Temperatur, so erfolgt der Vorgang in entgegengesetzter Richtung unter Abscheidung des Quarzes. In ganz analoger Weise ist nach Daubrée¹⁾ auch die Entstehung der Zinnerzgänge zu deuten; auch diese dürften aus tieferen Granitschichten stammen, aus denen das Zinn ganz wie der Quarz als Fluorid gemeinsam mit Wasser aufgestiegen ist, um dann bei tieferen Temperaturen und Drucken in den Gesteinsspalten wieder zur Abscheidung zu gelangen. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht auch der Umstand, daß das Zinnerz auf seinen Gängen stets von reichlichen Mengen Quarz begleitet ist und hier vielfach mit Turmalin und anderen fluorhaltigen Verbindungen vergesellschaftet ist.

Die Phasenregel.

Wir haben gesehen, daß Temperatur, Druck und Konzentration das Gleichgewicht zu ändern vermögen und wir wollen uns die Frage vorlegen: können wir in jedem beliebigen im Gleichgewicht befindlichen System alle diese Faktoren nach Belieben ändern oder sind wir hierin Beschränkungen unterworfen?

Ein Beispiel möge uns bei unserer Betrachtung unterstützen:

Ich habe ein Gleichgewicht zwischen festem Salz und seiner gesättigten Lösung hergestellt. Ich kann nun zweifellos die Temperatur nach Belieben ändern, dann aber wird, wie ich mich leicht überzeugen kann, auch die Konzentration in der Lösung sich ändern. Würde ich z. B. beabsichtigen, nur die Konzentration, nicht aber die Temperatur zu ändern, so ergibt sich sofort, daß dies nicht möglich ist. Ich kann noch so viel Salz zusetzen, die Konzentration wird vollständig ungeändert bleiben. In dem vorliegenden Fall erscheint dies leicht verständlich. In komplizierteren Fällen aber werden die Verhältnisse weniger übersichtlich und wir müssen zu unserer Orientierung eine ganz allgemeine Regel zu Hilfe nehmen. Diese Regel ist thermo-

1) Synthetische Studien zur Experimentalgeologie, übersetzt von A. Gurlt, Braunschweig 1880, S. 23 ff.

dynamisch abgeleitet worden; wir wollen nur das fertige Resultat hinnehmen und uns dessen nach Möglichkeit und so oft als notwendig bedienen. Es ist dies die Gibbs'sche Phasenregel.

Diese Phasenregel stellt einen Zusammenhang auf zwischen der Zahl der Bestandteile, aus denen sich ein System aufbaut, zwischen der Anzahl der Phasen, auf die diese Bestandteile verteilt sind und den möglichen Veränderungen bezw. Druck, Temperatur und Konzentration der beteiligten Stoffe, denen dieses System unterworfen werden kann. Sie lautet in ihrer einfachen mathematischen Form:

$$F = B + 2 - P.$$

Hier bedeuten F die Anzahl der möglichen Veränderungen, der Freiheiten, wie man es nennt, B die kleinste Anzahl der unabhängigen Bestandteile und P die Zahl der Phasen.

Den Begriff einer Phase haben wir bereits definiert; es ist der augenfällige, durch eine scharfe Grenze von der Umgebung abgetrennte Baustein des Gleichgewichtes. So sehen Sie hier bei dieser mit ihrem Bodenkörper im Gleichgewicht befindlichen gesättigten Lösung eine feste Phase, die durch eine augenfällige scharfe Grenze von dem umgebenden Medium der flüssigen Phase abgetrennt ist, und diese ist wieder scharf getrennt von der darüber befindlichen gasförmigen Phase.

Haben wir mehrere feste Stoffe als Bodenkörper, so liegen ebenso viele getrennte feste Phasen vor, denn jeder derselben ist von dem andern getrennt, und selbst bei innigster Mischung können wir mittels mechanischer Mittel die einzelnen festen Stoffe voneinander scheiden. Wir können daher als Phasen auch diejenigen Anteile eines chemischen Systems präzisieren, die mechanisch voneinander getrennt werden können und als solche verschiedene Eigenschaften (Schmelzpunkt, Dampfdruck, spezifisches Gewicht usw.) oder verschiedenen Aggregatzustand besitzen. So können wir z. B. in diesem Gemisch von festem Chlornatrium, Chlorkalium, Chromalaun und Eisenoxyd die farbigen Bestandteile unter der Lupe herauslesen, die nicht farbigen durch ihr spezifisches Gewicht trennen und die darüber befindliche gemeinsame Lösung abfiltrieren. Wir erhalten so fünf Anteile, die nunmehr einheitliche Eigenschaften besitzen, durch lauter mechanische Operationen. Das System bestand danach aus fünf Phasen.

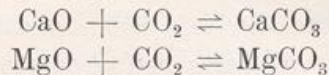
Schwerer zu präzisieren ist der Bestandteil. Als Bestandteil werden wir die Bausteine auffassen müssen, aus denen sich in chemischer Hinsicht das System zusammensetzt. Die Phasenregel spricht aber nicht von sämtlichen Bestandteilen, in welche wir ein System che-

misch zerlegen können, sondern von der kleinsten Zahl der unabhängigen Bestandteile.

Besser als alle Erklärungen dürften einige Beispiele den Begriff des unabhängigen Bestandteils erläutern.

Wir betrachten zunächst den Vorgang der Bildung und Zersetzung der Karbonate, z. B. des Kalzium- oder Magnesiumkarbonats.

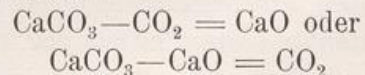
Die chemische Beziehung lautet bekanntlich:



Die beiden Pfeile bedeuten hier wieder, daß das Gleichgewicht umkehrbar ist, daß wir zu demselben Zustand gelangen, gleichgültig, ob wir von dem CaCO_3 oder von dessen Dissoziationsprodukten CaO und CO_2 ausgehen.

Die Bestandteile dieses Gleichgewichtes sind Kohlensäure, Kalk und Kalziumkarbonat, also drei. Unabhängig aber sind nur zwei, denn aus Kalk und Kohlensäure wird Kalziumkarbonat gebildet; aus zwei unabhängigen Bestandteilen ist der dritte seiner Art nach bestimmt.

Welches wir als die unabhängigen Bestandteile wählen wollen, bleibt uns unbenommen. Wir können natürlich die chemische Gleichung auch schreiben:



Dann sind eben die beiden Stoffe CaCO_3 und CO_2 bzw. CaCO_3 und CaO die unabhängigen Bestandteile. Der dritte ist dann jedesmal durch dieselben seiner Art nach bestimmt. Die Zahl der Phasen ist leicht zu finden. Ich habe hier ein solches System aufgebaut (Fig. 6): in dem Quarzrohr a befindet sich Kalziumoxyd und Kalziumkarbonat,

darüber eine Atmosphäre von Kohlensäure von einem bestimmten Druck, den wir an dem Manometer b ablesen können; c ist eine elektrische Heizvorrichtung.

Das Gleichgewicht verteilt sich über drei Phasen, zwei feste, CaO und CaCO_3 , und eine Gasphase CO_2 . Stellen wir jetzt die oben dargelegte Beziehung auf, so finden wir:

$$F = B + 2 - P = 1$$

(2) (3)

Das heißt, dieses System kann nur in einer Richtung beliebig ge-

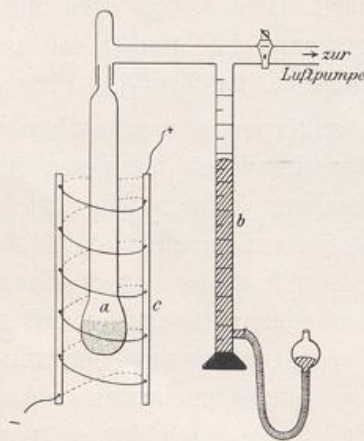


Fig. 6.

ändert werden; es besitzt nur eine Freiheit und ist über diese verfügt, so ist das System vollständig definiert.

Ich kann, wie Sie sehen, über die Temperatur nach Belieben verfügen, dann aber wächst, wie sie gleichfalls sehen, der Druck ganz erheblich. Das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten der Kohlensäure. Will ich nun aber doch versuchen, bei konstant gehaltener Temperatur den Druck zu erhöhen, also sowohl über Temperatur als über Druck zu verfügen, dann ändert sich mein System vollständig, die Kohlensäure verschwindet und wir haben nur noch zwei Phasen.

Wir können dieses Beispiel auch benutzen, um qualitativ und quantitativ die oben besprochenen Gesetze von dem Einfluß von Druck und Temperatur auf das Gleichgewicht zu prüfen.

Nach kalorimetrischen Messungen ist die Bildung von CaCO_3 aus CaO und CO_2 mit einer Wärmeentwicklung von 42 900 cal.¹⁾ pro Gramm Kalziumkarbonat verknüpft (nach Thomsen). Durch Erwärmen muß daher nach dem Gesetz von Actio und Reactio der Vorgang der Zersetzung befördert werden, wie dies tatsächlich der Fall ist.

Zur quantitativen Prüfung benutzen wir die von J. Johnston²⁾ gefundenen Zahlen über den Kohlensäuredruck des Kalkspats bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle I.

Temperatur in C°	Absolute Temperatur	Druck in mm Hg
605	878	2,3
631	904	4,0
671	944	13,5
691	964	19,0
701	974	23,0
727	1000	44
748	1021	70
788	1061	138
894	1167	716

Wir wählen die Werte 44 für $T_1 = 1000^\circ$ und 70 für $T_2 = 1021^\circ$ zu unserer Berechnung. Es ist dann, wie wir oben gesehen hatten,

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

1) cal. ist die übliche Abkürzung für eine „kleine“ Kalorie, d. i. also diejenige Wärmemenge die notwendig ist um 1 g Wasser von 15° um 1° zu erwärmen.

2) Journ. Americ. Chem. Soc. XXXII, 938 (1910).

K ist die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes =

$$\frac{C_{\text{CO}_2} \times C_{\text{CaO}}}{C_{\text{CaCO}_3}}$$

Nun ist aber das Gleichgewicht von der Menge der festen Bestandteile unabhängig¹⁾; es wird also $K = C_{\text{CO}_2}$. Die Konzentration eines Gases ist aber das Reziproke seines Volumens, also $\frac{1}{V}$ und dieses wiederum nach den Gasgesetzen = $\frac{p}{RT}$. Wandeln wir noch die natürlichen Logarithmen in Briggsche um, indem wir sie mit dem Faktor 2,3 multiplizieren resp. die Gegenseite durch denselben dividieren, so erhalten wir die obige Gleichung in folgender Form:

$$\log \frac{p_1}{RT_1} - \log \frac{p_2}{RT_2} = \frac{-Q}{2,3 R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad 2)$$

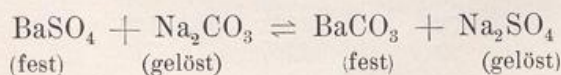
woraus sich Q zu 42 900 cal. berechnet, in bester Übereinstimmung mit dem kalorimetrisch gefundenen Wert. In obiger Gleichung sind also:

$$p_1 = 44 \quad T_1 = 1000^\circ \quad p_2 = 70 \quad T_2 = 1021^\circ \quad R = 2 \text{ cal.}$$

Wir sehen auch, daß durch den Zerfall das Volumen vergrößert wird, es muß daher durch Druckerhöhung das Gleichgewicht in der Richtung der Bildung verschoben werden, wie dies tatsächlich der Fall ist.

Als weiteres Beispiel wollen wir noch ein Gleichgewicht in wäßriger Lösung betrachten. Erhitzt man eine Aufschwemmung von Bariumsulfat mit einer Lösung von Natriumkarbonat, so geht es z. T. in Bariumkarbonat über, aber nicht vollständig; wenn die Natriumsulfatkonzentration in der Lösung eine gewisse Höhe erreicht hat, so kommt der Vorgang zum Stillstand; es stellt sich ein Gleichgewicht ein.

Die Formel, nach der die Reaktion erfolgt, würden wir schreiben:



1) Bei Gleichgewichten zwischen festen Stoffen und Flüssigkeiten oder festen Stoffen und Gasen ist stets die Konzentration der festen Stoffe, soweit sie für das Massenwirkungsgesetz in Frage kommt, als konstant anzusehen. Bei Gleichgewichten zwischen Flüssigkeiten und Gasen, die Konzentration der Flüssigkeiten. Der Dampfdruck einer Flüssigkeit und eines festen Stoffes, d. i. ihre Konzentration im Dampfraum, ist ja von deren Menge unabhängig und ebenso ist die Konzentration einer gesättigten Lösung unabhängig von der Menge des Bodenkörpers.

2) $-Q$ ist die Wärmetönung des Zerfalls.

Durch beliebige drei dieser Stoffe ist der vierte seiner Art nach bestimmt. Die Zahl der unabhängigen Bestandteile wäre demnach drei. Nun nimmt aber noch ein weiterer Stoff an der Reaktion teil, den wir in der chemischen Gleichung nicht mitzuschreiben pflegen, der aber seiner Art nach von den vier oben erwähnten unabhängig ist; es ist dies das Wasser. Die kleinste Zahl der unabhängigen Bestandteile ist danach in unserem Falle vier, die Zahl der Phasen ist drei: zwei feste und eine flüssige. Die Zahl der Freiheiten wäre danach drei. Über eine dieser Freiheiten ist bereits verfügt, über den Druck, denn wir führen ja die Versuche unter Atmosphärendruck aus. Es verbleiben also noch zwei Freiheiten; wir können daher über die Temperatur und über die Konzentration eines der Stoffe in der Lösung beliebig verfügen. Ist daher die Temperatur und die Konzentration beispielsweise des Natriumkarbonats gewählt, so ist das Gleichgewicht vollständig definiert.

Wir können nun den gleichen Umsatz in der wasserfreien Schmelze vollziehen. Dann ist die Zahl der Bestandteile um eines ärmer, also noch drei, die Zahl der Phasen dagegen um zwei ärmer. Das ganze System bildet ja nur eine einzige flüssige Phase. Dadurch wird die Zahl der Freiheiten vier. Über eine, den Druck, ist wiederum verfügt; es verbleiben noch drei Freiheiten. Wir müssen die Temperatur und die Konzentration zweier Stoffe beliebig wählen, damit das Gleichgewicht definiert ist.

Wir haben jetzt das wesentlichste Handwerkszeug beisammen, mit dem ausgerüstet wir an die Erläuterung der wichtigsten petrographischen und geologischen Probleme herangehen können, die entweder bereits teils mit, teils ohne dieses Handwerkszeug gelöst worden sind, oder ihrer Lösung noch harren.

III. Vorlesung.

Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck.

Literatur.

Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 315 ff.
 Hess, Die Gletscher.
 B. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte I.

Wir beginnen unsere Betrachtung mit einem sehr verbreiteten für Geologie und Petrographie äußerst wichtigen Stoff, dem Wasser.

Ihnen sind sicher drei Zustandsformen¹⁾ des Wassers bekannt, tatsächlich kennt man deren mehr.

Wir wollen uns bei unseren Betrachtungen möglichst häufig der graphischen Darstellungen bedienen, die die Anschaulichkeit und Übersichtlichkeit wesentlich erhöhen. In dem Diagramm (Fig. 7) will ich

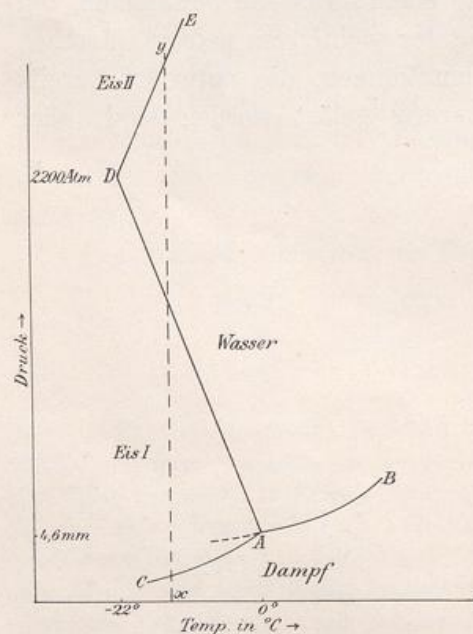


Fig. 7.

Fig. 7.

Linie *AB* = Dampfdruck des Wassers.
 Linie *CA* = Dampfdruck des Eises.
 Punkt *A* = Schmelzpunkt des Eises bei 4,6 mm Druck.
 Linie *AD* = Änderung des Schmelzpunktes mit steigendem Druck für Eis *I*.
 Linie *DE* = Schmelzpunkts-Druckänderung für Eis *II*.
 Punkt *D* = Umwandelungspunkt
 Eis *I* → Eis *II*.

1) Ich gebrauche das Wort Zustandsform an Stelle von Aggregatzustand, um Irrtümer zu vermeiden. In vielen Lehrbüchern finden sich noch die drei Aggregatzustände: gasförmig, flüssig, fest. Diese Einteilung ist, wie wir des öfteren betonen werden, gänzlich unrationell. Dagegen soll die Bezeichnung Zustandsform sämtliche Zustände umfassen, in denen

die Änderungen des Gleichgewichtes zwischen den Zustandsformen des Wassers durch Druck und Temperatur darlegen, und zwar seien nach oben Drucke, längs der Abszisse Temperaturen aufgetragen.

Wenn wir zunächst das Gleichgewicht zwischen dem flüssigen Wasser und dem Dampf betrachten, so wissen wir, daß jeder Temperatur ein ganz bestimmter Dampfdruck und jedem äußeren Druck eine ganz bestimmte Siedetemperatur des Wassers zukommt. Verbinden wir sämtliche Drucke, die den verschiedenen Temperaturen entsprechen, durch eine Linie, so erhält dieselbe etwa die Form der Linie *AB*. Diese Linie bildet eine Grenze zwischen dem Existenzgebiet des Wassers und demjenigen des Dampfes. Längs der Linie selbst sind die beiden miteinander im Gleichgewicht. Die geometrische Darstellung gibt hier sehr genau die tatsächlichen Verhältnisse wieder: die zweidimensionale Fläche stellt ein System mit zwei Freiheiten dar, Wasser ohne Dampf ist ein System aus einer Komponente und einer Phase, ein solches besitzt $F = 1 + 2 - 1 = 2$ Freiheiten. Wir können Druck und Temperatur nach Belieben variieren. Das gleiche gilt von reinem Dampf. Sind die beiden in Berührung, so hat das System nur noch eine Freiheit und wird dementsprechend durch eine eindimensionale Linie dargestellt. Aber nicht nur das flüssige Wasser, auch das Eis hat einen Dampfdruck und dieser hat für jede Temperatur einen ganz bestimmten Wert. Wir haben also eine zweite Linie *CA*, längs deren Eis und Dampf nebeneinander im Gleichgewicht sind und die uns ein System mit einer Freiheit, ein sog. monovariantes System darstellt.

Die beiden Linien werden sich irgendwo schneiden; in diesem Schnittpunkt *A* werden also die Dampfdrucke von Eis und Wasser gleich sein, es werden Dampf-, Eis- und Wassergebiet einander berühren, d. h. diese drei Aggregatzustände sind miteinander im Gleichgewicht. Hier liegt ein System ohne Freiheit, ein invariantes System vor; es wird geometrisch durch einen nulldimensionalen Punkt dargestellt.

Ändern wir jetzt eine der Bedingungen, so verschwindet eine Phase oder umgekehrt, solange die drei Phasen nebeneinander vorhanden sind, können wir weder den Druck noch die Temperatur ändern. Solche invariante Punkte sind von großer Wichtigkeit als thermometrische Fixpunkte. Der vorliegende besteht bei $+ 0,0076^{\circ}$ und 4,6 mm Quecksilberdruck. Würden wir die Temperatur erhöhen, so ein und derselbe chemische Stoff auftritt. Also sowohl den Gaszustand, den isotropflüssigen (bzw. amorph-festen) Zustand und sämtliche kristallinen Modifikationen.

würde Eis verschwinden, würden wir dieselbe erniedrigen, so würde das Wasser verschwinden. Wenn wir aber den Druck erhöhen, so verschwindet der Dampf und wir gelangen zu einem neuen monovarianten System, bestehend aus Eis und Wasser im Gleichgewicht. Es ist nun von Interesse, etwas darüber zu erfahren, wie die Gleichgewichtslinie zwischen Eis und Wasser verläuft, d. h. mit anderen Worten, wie der Schmelzpunkt sich mit dem Druck ändert.

Um dies vorausszusagen, denken wir an unsere Regel von Actio und Reactio. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Eis auf dem Wasser schwimmt, d. h. daß das Eis ein größeres spezifisches Volumen hat als das Wasser. Durch Druckerhöhung muß die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten derjenigen Phase erfolgen, die das geringere Volumen hat, d. h. zugunsten des Wassers. Der Schmelzpunkt wird bei steigendem Druck tiefer werden.

Ein bekannter Versuch diene zur Illustration des Gesagten: Über einen Eisklotz, der in dem warmen Zimmer die Schmelztemperatur hat, spannen wir einen mit Gewichten belasteten Draht, der Draht übt dadurch einen Druck auf die entsprechende Stelle des Eises aus, hierdurch sinkt der Schmelzpunkt, es tritt Schmelzung ein, das Schmelzwasser wird emporgepreßt und gelangt so wiederum an Stellen normalen Druckes, wo es wieder gefriert. So sehen Sie den Draht langsam in den Eisklotz hineinwandern, ohne denselben zu trennen.

Quantitativ läßt sich die Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck aus nachstehender thermodynamisch abgeleiteter Formel berechnen:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V-V')}{q} \text{ oder integriert}$$
$$p_1 - p_2 = 2,3 (\log T_1 - \log T_2) \frac{q}{V - V'} \quad \dots \quad (1)$$

Hier bedeuten V und V' die spezifischen Volumina des festen und des flüssigen Zustandes, d. i. also das Volumen von je 1 g des festen Stoffes und der Flüssigkeit bei ihrem Schmelzpunkt. T_1 und T_2 sind die Schmelzpunkte in absoluten Graden bei den Drucken p_1 und p_2 , q ist die Schmelzwärme. Zählen wir V und V' in Litern, p_1 und p_2 in Atmosphären, so müssen wir q in Literatmosphären ausdrücken. Eine kleine Kalorie ist gleich 24,19 Literatmosphären. Wir müssen daher die in Kalorien ausgedrückte Schmelzwärme durch 24,19 dividieren.

Für das Wasser berechnet sich nach dieser Formel die Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck zu $-0,0077^\circ$ pro Atmosphäre

Druckzunahme. Thomson¹⁾ fand experimentell für 8,1 und 16,8 Atmosphären Drucksteigerung eine Abnahme des Schmelzpunktes von 0,059 und 0,129°, während sich aus der Formel 0,062 und 0,127, also nahezu identische Werte berechnen.

Die Linie, die das Gebiet des festen und flüssigen Zustandes voneinander trennt, wird nach dem Gesagten eine nach links geneigte Gestalt besitzen. Sie ist bis zu sehr hohen Drucken verfolgt worden. Wie Sie sehen, sinkt der Schmelzpunkt für 2200 Atmosphären bis zu ca. — 22° herab.

Die Tatsache, daß der Schmelzpunkt des Eises durch Druck erniedrigt wird, dürfte eine ganz bedeutende Rolle bei dem Zustandekommen, sowohl als auch bei der Bewegung der Gletscher spielen.

Bekanntlich finden wir Gletscher niemals auf einzelnen Berggipfeln, sondern stets in Bergmulden und -sätteln, die von mehreren Gipfeln umsäumt sind. Das Gletschereis unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Eis unserer Seen und Flüsse durch seine eigenartige körnige Beschaffenheit. Das Korn erreicht häufig die Größe eines Hühnereies. Und zwar ist stets das Korn der Gletschersohle größer als dasjenige des Gletschergipfels und das Korn großer Gletscher größer als dasjenige kleiner Gletscher. Das Zustandekommen dieses Eises können wir nun nach dem vorhin Dargelegten leicht erklären. Die atmosphärischen Niederschläge sammeln sich während des Winters in der betreffenden Talmulde an; von den umgebenden Gipfeln gleiten dieselben in Lawinenform gleichfalls in die Talmulde hinein und häufen sich daselbst an. Mit der Zeit erreichen diese Anhäufungen ganz enorme Dimensionen, da während des kurzen Sommers ein Wegschmelzen nur in äußerst geringem Maße erfolgt, und üben daher auf ihre Sohle einen nicht unbedeutenden Druck aus.

Die Temperaturverhältnisse in dieser Masse sind nun durch folgende Bedingungen gegeben: An der Oberfläche herrscht die Temperatur der Luft, die bekanntlich starken Schwankungen unterworfen ist, während an der Sohle die relativ konstante Temperatur des Erdbodens herrscht. Durch diese Temperatur des Erdbodens wird zunächst das mit demselben in Berührung befindliche Eis zum Schmelzen gebracht, wobei die Temperatur des Eises, wie wir eben gesehen haben, unverändert bleiben muß und zwar wird sie die Schmelztemperatur für den betreffenden an der Sohle herrschenden Druck annehmen, also beträchtlich unter 0° liegen. Die überlagernde Eisschicht sinkt nach,

1) Proc. Roy. Soc. Edinb. (1850), II, 267.

während das Schmelzwasser nach oben gedrückt wird, also an Stellen geringeren Druckes gelangt und hier infolgedessen gefrieren muß. Das nachgesunkene Eis taut seinerseits und so geht der Vorgang andauernd fort. Es findet ein unausgesetztes Tauen und Wiedergefrieren statt; hierbei wird natürlich dauernd Wärme vom Erdboden durch die Eismasse nach der Außenseite transportiert und bewirkt, daß die gesamte Eismasse ständig auf ihrem Schmelzpunkt erhalten bleibt.

Tatsächlich herrscht, wie Heß¹⁾ zeigen konnte, bereits 2—3 m unterhalb der Oberfläche der Gletscher die Schmelztemperatur des Eises, also eine infolge des zunehmenden Druckes von oben nach unten abnehmende Temperatur. In der nachstehenden Tabelle ist unter „berechnet“ die aus der Höhe der Eisschicht resp. den sich daraus ergebenden Drucken berechnete Schmelztemperatur, unter „beobachtet“ die tatsächlich gemessene Gletschertemperatur angegeben. In einigen Fällen ist die gefundene Temperatur etwas tiefer als die berechnete, was dafür spricht, daß außer der senkrechten Druckkomponente unter Umständen auch noch eine durch die seitliche Pressung (stress) hervorgerufene auf die Unterlage wirkt.

Tabelle II.

Tiefe in m	Temperatur in ° C		Differenz
	beob.	ber.	
18	— 0,012	— 0,015	+ 0,003
30	— 0,023	— 0,020	— 0,003
42	— 0,038	— 0,029	— 0,009
54	— 0,046	— 0,037	— 0,009
66	— 0,055	— 0,045	— 0,010
78	— 0,062	— 0,053	— 0,009
82	— 0,062	— 0,056	— 0,006
148	— 0,137	— 0,100	— 0,037

Das dauernde Schmelzen und Wiedergefrieren bewirkt nun aber, daß das Korn des Eises verändert wird. Es findet ein dauerndes Umkristallisieren statt, bei dem jedoch immer nur ein Teil der Masse flüssig ist, während die nicht geschmolzenen festen Teile als Kristallisationszentren dienen.

Es ist klar, daß bei einem solchen Umkristallisieren die Korngröße stets zunimmt. Je öfter sich daher der Prozeß des Umkristallisierens wiederholt, um so größer werden die einzelnen Individuen werden. Die Körner werden also um so größer sein, je älter sie sind und je tiefer sie liegen, wie wir dies ja auch tatsächlich festgestellt haben.

1) H. Heß, „Die Gletscher“, S. 152.

Als Beispiel für die kornvergrößernde Wirkung partieller Umkristallisation mögen die beistehenden 2 Abbildungen dienen (Fig. 8 u. 9). Das erste Bild (Fig. 8) zeigt die ca. 500fach vergrößerten Kristalle eines wenig löslichen Stoffes, der Harnsäure. Die Kristalle sind so winzig, daß die einzelnen Individuen trotz der starken Vergrößerung kaum sichtbar sind. Ich habe von dieser Harnsäure einiges mit Wasser überschüttet und ca. 10—15mal erwärmt und wieder abgekühlt, wobei sich immer nur sehr geringe Mengen lösen konnten. Fig. 9 zeigt die dadurch erzielte Korngröße in derselben Vergrößerung wie Fig. 8.

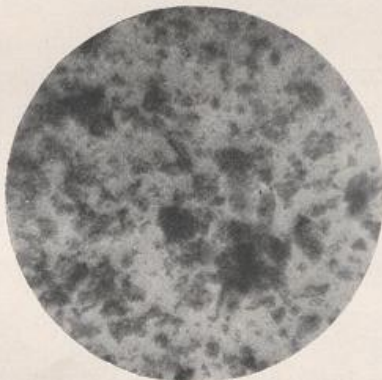


Fig. 8.



Fig. 9.

Die Regelation scheint nun aber auch die beste Erklärung für die Bewegung der Gletscher zu geben. Die Gletscher bewegen sich wie ein langsam fließender Strom talabwärts. Tatsächlich ist nun auch diese Theorie von Thomson und Tyndall für die Bewegung der Gletscher gegeben worden und obgleich sich von einigen Seiten Widerspruch erhoben hat, so findet sie auch heute noch durch manche Gelehrte, z. B. durch E. v. Drygalski, ihre Vertretung.

Wir müssen uns denken, daß das durch Schmelzen entstehende Wasser nur zum Teil in dem Gletscher zirkuliert, zum Teil dagegen aus demselben herausgepreßt wird und so plötzlich an Stellen niedrigeren Druckes gelangt, wo es infolge seiner unter 0° liegenden Temperatur alsbald gefrieren muß. So bewegt sich der Gletscher langsam talabwärts.

Diese Annahme schließt natürlich nicht aus, daß sich der Gletscher auch zum Teil durch sein eigenes Gewicht infolge der Translationsfähigkeit des Eises vorwärts schiebt¹⁾.

1) Vgl. hierzu die Polemik von Mügge und v. Drygalski, N. Jahrb. 1899, II, 123; 1900, I, 171; 1901, I, 135.

Über den Druck, den der Gletscher auf seine Sohle ausübt, können wir genaue Zahlen nicht angeben. Rechnen wir nur die senkrechte Komponente, so kommt für dieselbe lediglich die Mächtigkeit des Gletschers in Frage. Für Jochgletscher (Gletscher 1. Ordnung) scheint dieselbe in Maximo 500 m, für Talgletscher wohl 1000 m und mehr zu betragen. Das Inlandeis der Polargegenden besitzt dagegen eine noch wesentlich größere Mächtigkeit. Auch für dieses ist die gleiche Art der Bewegung festgestellt worden. Da je ca. 11 m einer Atmosphäre entsprechen, so kann es sich also um Drucke von 50—100 Atmosphären und dementsprechend um Schmelzpunkte von $-0,5$ bis -1° handeln.

Eine Bestätigung unserer Erklärung der Gletscherbildung und -bewegung können wir in den thermischen Entstehungsbedingungen derselben erblicken. Warme Winter und kühle Sommer wirken fördernd, heiße Sommer und strenge Winter dagegen hindernd auf die Gletscherbildung. Eine öfters um den 0-Punkt herum schwankende Temperatur ist für die Gletscherbildung wesentlich geeigneter als anhaltend strenge Kälte.

Wird der Druck sehr stark gesteigert, bis über 2200 Atmosphären, so erfährt das Eis eine Umwandlung ähnlich der Umwandlung des Aragonits in Kalkspat. Es entsteht eine neue Modifikation des Eises und diese hat ein geringeres Volumen als das Wasser. Der Schmelzpunkt verschiebt sich also nun mit steigendem Druck wieder nach höheren Temperaturen, wie dies durch die Linie *D E* der Fig. 7 angedeutet ist, die die Grenzlinie zwischen Wasser und dieser neuen Modifikation des Eises darstellt. Betrachten wir nun das so erhaltene Diagramm, so sehen wir die auffallende Tatsache, daß man durch Steigerung des Druckes unter Umständen beispielsweise bei -18 — -20° das Eis zunächst zum Schmelzen bringen kann, während eine weitere Steigerung ein Wiederfestwerden bewirkt.

Diese Tatsache scheint von gewissem Interesse bei den Sprengwirkungen des Eises zu sein. Wie Sie wissen, wirkt das Eis stark bei der Zerstörung unserer Felsen mit. Das Wasser dringt in die Ritzen derselben ein und wenn es im Winter friert, dehnt es sich aus und treibt die Felsen auseinander. Wir sehen aber sofort, daß es dem Wasser nur dann gelingen wird, den Felsen zu sprengen, wenn derselbe bereits nachgibt, bevor der Druck 2200 Atmosphären erreicht hat. Widersteht der Felsen diesem Druck, dann tritt beim Gefrieren eine weitere Drucksteigerung nicht mehr ein; der Felsen wird also nicht gesprengt werden. So können wir es uns wohl erklären, daß in

kalten Gegenden, wo die Temperatur häufig weit unter -20° sinkt, noch nicht alle Felsen durch das gefrierende Wasser zerstört sind. Es können eben nur die lockeren Felsen vernichtet werden, da der Druck von 2200 Atmosphären nicht überschritten werden kann.

Ähnliche Betrachtungen, wie die am Wasser gemachten, dürften von besonderem Interesse für einen Stoff sein, der, wie jetzt wohl allgemein angenommen wird, die Hauptmasse unserer Erde ausmacht. Es ist dies das Eisen.

Das mittlere spezifische Gewicht unserer Erdkruste liegt etwa um 2,8, dasjenige der gesamten Erde beträgt dagegen 5,6. Es ist daher die Annahme zweifellos richtig, daß das Erdinnere aus einem spezifisch schweren Stoff besteht, einem Stoff vom spezifischen Gewicht über 7; es kommen hierfür wohl nur Schwermetalle in Frage. Die Wahrscheinlichkeit liegt nun nahe, daß der Kern der Erde aus einem schweren Material besteht, das auch in der Erdoberfläche häufig ist. Dies ist nun der Fall für das Eisen¹⁾. Die Annahme, daß der Erdkern im wesentlichen aus Eisen besteht, wird auch wirkungsvoll bestätigt durch die Probesendungen von anderen Weltkörpern, die wir aus dem Kosmos erhalten, die Meteoriten.

Denken wir uns also das Erdinnere aus reinem Eisen bestehend, so können wir folgende Berechnung anstellen.

Setzen wir das spezifische Gewicht des Eisens zu rund 7 und nehmen eine Ausdehnung beim Schmelzen zu ca. 10% an, also ein spezifisches Gewicht des geschmolzenen Eisens von 6,4. Ferner setzen wir die spezifische Schmelzwärme des Eisens zu rund 50 Kal., d. i. also 50/24,19 Literatmosphären und die Schmelztemperatur zu 1800° absolut.

Wir erhalten nun für die Zunahme des Schmelzpunktes
$$\frac{24,19 \cdot 1800 (0,000013)}{50}$$

d. i. $0,011^{\circ}$ pro Atmosphäre Druckzunahme.

Bei einem mittleren spezifischen Gewicht der Erdmasse von 5,6 ist nun der Druck auf den Erdmittelpunkt pro Quadratcentimeter bei einer Länge des Erdhalbmessers von 600 Millionen cm, 3360 Millionen g, das sind über 3 Millionen Atmosphären. Es müßte also, gleichmäßige Steigerung vorausgesetzt, der Schmelzpunkt des Erdinnern um 33000° steigen und wir könnten versucht sein, anzunehmen, daß das Erdinnere nicht flüssig, sondern fest sei.

1) Die Notwendigkeit eines metallischen Erdinneren folgert auch Wiecher aus Beobachtungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erdbebenwellen. Nachr. von der Kgl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen mathem.-phys. Klasse 1897, S. 221 ff.

Allerdings ergeben Messungen an der Erdoberfläche, daß die Temperatur der Erde nach dem Erdinnern zu pro 35 m um ca. 1° zunimmt und wir würden, wenn wir diese Zunahme bis zum Erdinnern fortgesetzt dächten, zu Temperaturen von $170\,000^{\circ}$ gelangen. Die Annahme einer solchen Zunahme ist aber gänzlich unberechtigt, da die Wärmeleitfähigkeit der vorzüglich aus Silikaten bestehenden Erdkruste unvergleichlich viel schlechter ist als diejenige des metallischen Erdinnern. Ja wir müssen annehmen, daß die Temperatur des letzteren $30\,000^{\circ}$ nicht annähernd erreicht¹⁾. Dennoch dürfen wir nicht auf einen festen Zustand des Erdinnern schließen und zwar aus folgendem Grunde:

Eine weitgehende Extrapolation aus den unter Normaldruck bestimmten Verhältnissen wäre nur dann gestattet, wenn wir die Garantie dafür hätten, daß sowohl die Volumänderung, also $V-V'$ als auch q bei zunehmendem Druck ihren Wert beibehielten oder wenigstens der Quotient $q/V-V'$ konstant bliebe. Dann wäre ja $\frac{dT}{dp}$ der Temperatur einfach proportional, die Linie, die die Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck angibt, wäre eine gerade Linie, wie wir dies schematisch bei dem Wasserdiagramm gezeichnet hatten. Tatsächlich aber trifft diese Voraussetzung, wie ausgedehnte Untersuchungen namentlich Tammanns gezeigt haben, keineswegs zu. Mit zunehmendem Druck bleibt q praktisch konstant²⁾, während $V-V'$ abnimmt. Die Kurve der Schmelzpunkte krümmt sich gegen die Druckaxe, ja es scheint, daß bei sehr hohen Drucken $V-V'$ den Wert 0 erreicht, um dann negative Werte anzunehmen. Bei sehr hohen Drucken würden sich danach alle Stoffe ähnlich wie das Wasser verhalten, d. i. mit zunehmendem Druck tiefer schmelzen.

Die Druckschmelzkurve erhält nach diesen Überlegungen die in Fig. 10 schematisch dargestellte Form. Zunächst steigt der Schmelzpunkt mit dem Druck, solange $V-V'$ positiv ist, Teil ab der Kurve, erreicht ein Maximum, wenn $V-V'=0$ ist (Punkt b), nimmt wieder ab, wenn $V-V'$ negativ wird (bc).

Tatsächlich vermochte Tammann, der Drucke bis zu 4000 Atmosphären anwandte, in einem Fall, nämlich beim Dimethyläthylkarbinol, das Maximum nahezu zu erreichen. Man erkennt dies leicht aus der

1) Die erhebliche Zunahme der Temperatur, wie wir sie an der Erdoberfläche beobachten, dürfte nur bis zu einer Tiefe von ca. 40 km gültig sein. Siehe darüber Näheres im letzten Kapitel.

2) Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 209 ff.

Fig. 11¹⁾). Für andere Stoffe, wie Cyanwasserstoff, Ameisensäure, Acetophenon, Naphtalin, Essigsäure, erkennt man deutlich die Krümmung gegen die Druckachse, sie bleiben aber bei diesen Drucken noch weit hinter dem Maximum zurück. Hier sind Drucke von 4000 Atmo-

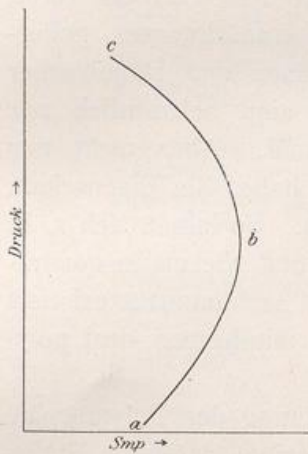


Fig. 10.

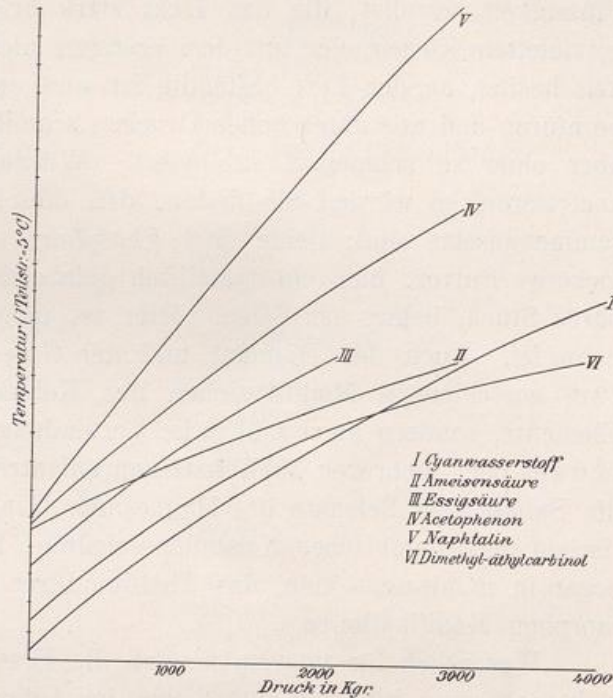


Fig. 11.

sphären eben noch wesentlich zu niedrig, sie sind ja aber auch verschwindend wenig, verglichen mit den obenerwähnten Drucken im Erdinnern. Es scheint daher wohl berechtigt, auf Grund der Tammannschen Versuche das Erdinnere als flüssig anzusehen.

Die polymorphe Umwandlung.

Außer dem Übergang von dem flüssigen in den festen Zustand und umgekehrt vermögen die Stoffe noch eine Reihe anderer Zustandsänderungen zu erfahren, es sind dies die Änderungen der Modifikation. Was man darunter versteht, dürfte Ihnen bekannt sein.

Wir kennen zahlreiche Fälle, wo chemisch-analytisch gleich zusammengesetzte feste Stoffe sich in bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz beträchtlich voneinander unterscheiden. Diese Erscheinung nennen wir Polymorphie.

1) Die Werte hierzu sind aus Tammann: „Kristallisieren und Schmelzen“, S. 217 ff. entnommen.

Sie sehen hier einen gelben bis weißen, in Stangen gegossenen Stoff, der sich an der Luft entzündet und bei ca. 40° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, die das Licht stark bricht. Hier dagegen einen rotvioletten Körper, der mit dem ersteren nicht die geringste Ähnlichkeit besitzt, an der Luft beständig ist und erst bei sehr hohen Temperaturen und nur unter hohen Drucken schmilzt, bei Atmosphärendruck aber ohne zu schmelzen sublimiert. Würden Sie die beiden Stoffe analysieren, so würden Sie finden, daß dieselben chemisch gleich zusammengesetzt sind; beide sind Phosphor. Hier habe ich ein rotes, lockeres Pulver, hier ein metallisch glänzendes, grauschwarzes, polierbares Stück, beides ist Selen. Hier ist monokliner und rhombischer Schwefel. Auch der Diamant und der Graphit sind bekanntlich nur zwei verschiedene Modifikationen des Kohlenstoffs. Aber nicht nur Elemente, sondern auch zahlreiche Verbindungen haben die Eigenschaft, in zwei oder mehreren Modifikationen aufzutreten. So lassen sich z. B. die Sulfate und Selenate des Magnesiums, Zinks und Nickels in quadratischen und rhombischen Kristallen erhalten. Das Ammonnitrat existiert sogar in mindestens vier, das Thalliumnitrat in mindestens drei polymorphen Modifikationen.

Wesentlich für uns ist es, daß die Erscheinung der Polymorphie sich nicht etwa bloß auf künstliche, im Laboratorium erzeugte Stoffe, sondern in ausgedehnter Weise auch auf Vorkommen in der Natur erstreckt.

Einen einzelnen Fall haben wir ja bereits kennen gelernt in den beiden Formen des kohlelsauren Kalks, dem Aragonit und dem Calcit. In Tabelle III finden Sie eine Reihe der in der Natur vorkommenden polymorphen Mineralien zusammengestellt.

Tabelle III.

Diamant C	regulär tetraedr.
Graphit „	hexagonal (ditrigon.-skalenoedr.)
Schwefel S	Rhombisch
„ „	Monoklin
Palladium Pd.	Regulär
„ „	Hexagonal (skalenoedr.)
Monosulfide.	
Regulär	Hexagonal (trigonale Hem.)
Sphalerit ZnS	Wurtzit ZnS
Alabandin MnS	Erythrozinkeit MnS
Troilit *) FeS (?)	Pyrrhotin FeS
Pentlandit (Fe, Ni)S	Millerit NiS

*) Zweifelhaft ob existiert.

Tabelle III (Fortsetzung).

Regulär	Rhombisch
Pyrit FeS_2	Markasit FeS_2
Kobaltin $(\text{Co,Fe})\text{AsS}$	Glaucodot $(\text{Co,Fe})\text{AsS}$
Smaltin $(\text{Co,Ni,Fe})\text{As}^2$	Safflorit $(\text{Co,Fe,Ni})\text{As}^2$
Chloanthit $(\text{Ni,Co,Fe})\text{As}^2$	Rammelsbergit $(\text{Ni,Co,Fe})\text{As}^2$
Argentit Ag_2S	regulär
Akanthit „	rhombisch *)
Hessit Ag_2Te	regulär
Tellursilber Ag_2Te	rhombisch
Metazinnabarit HgS	kubisch
Zinnabarit (Zinnober) HgS	hexagonal (trigon. hem.)
Proustit AsS_3Ag_3	trigonal
Xanthokon AsS_3Ag_3	monoklin
Pyrargyrit SbS_3Ag_3	trigonal
Pyrostilpsit „ „	monoklin
Senarmontit Sb_2O_3	regulär
Valentinit „	rhombisch
Quarz SiO_2	trigonal
Tridymit SiO_2	rhombisch
Christobalit SiO_2	tetragonal
Brookit TiO_2	rhombisch
Anatas „	tetragonal
Rutil „	ditetragon. bipyram.
Calcit CaCO_3	hexagonal (rhomboëdr.)
Aragonit CaCO_3	rhombisch
Glaserit $\text{SO}_4(\text{K,Na})_2$	trigonal
Arkanit „	rhombisch
Reinit WO_4Fe	tetragonal
Ferberit „	monoklin
Zoisit $(\text{SiO}_4)_3\text{Al}_2[\text{Al} \cdot \text{OH}]\text{Ca}_2$	rhombisch
Klinozoisit $(\text{SiO}_4)_3\text{Al}_2[\text{Al} \cdot \text{OH}]\text{Ca}_2$	monoklin
Andalusit SiO_5Al_2	rhombisch-bipyram.
Sillimanit „	rhombisch
Disthen „	triklin

Wir fragen uns nun, ob alle diese polymorphen Vorkommen beliebig lange nebeneinander bestehen können oder ob es unter ihnen stabilere gibt ähnlich dem Kalkspat und labilere ähnlich dem Aragonit.

*) Nach neueren Anschauungen ist es fraglich, ob Akanthit rhombisch ist. Vermutlich handelt es sich nur um verzerrtes Vorkommen von Argentit.

Und wenn dieses der Fall ist, so fragen wir uns weiter, wo kommen dann die labilen Formen her und wie kommt es, daß dieselben überhaupt in teilweise geologisch nicht sehr jungen Formationen vorkommen können? Die nachfolgenden Betrachtungen sollen auf diese Fragen eingehend Antwort geben.

Jedem festen Stoff kommt, wie Sie wissen, ein bestimmter Dampfdruck zu. Zwei verschiedene Modifikationen sind zwar mit dem gleichen Dampf, aber mit verschiedenen Drucken desselben im Gleichgewicht. Die Thermodynamik lehrt uns, daß von zwei oder mehreren festen und flüssigen Stoffen, die den gleichen Dampf besitzen und die gleiche Lösung bilden, unter den gleichen Umständen immer einer stabiler, der andere labiler sein muß¹⁾.

Denken wir uns in eine Kammer von der Form der Fig. 12 nach *A* die eine, nach *B* die andere Modifikation gebracht, und es habe *A* den größeren, *B* den niedrigeren Dampfdruck. In *C* ist der gemeinsame identische Dampf. Hat sich zwischen *A* und *C* Gleichgewicht eingestellt, so herrscht zwischen *C* und *B* kein Gleichgewicht, für *B* ist der Druck zu groß, es muß sich also Dampf als *B* kondensieren. Dadurch wird aber der Dampfdruck für *A* zu gering, es wird *A* von neuem verdampfen und wiederum muß sich *B* ausscheiden.

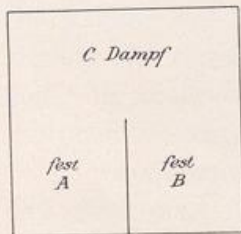


Fig. 12.

Dies wird so fort gehen, bis sämtliches *A* verschwunden und in *B* übergegangen ist. Einen ähnlichen Vorgang würden wir beobachten, wenn über *A* und *B* ein Lösungsmittel sich befände und *A* leicht, *B* weniger leicht löslich wären.

Es ist also stets der Stoff mit dem größeren Dampfdruck gegenüber dem Stoff mit dem geringeren Dampfdruck labil und die Modifikation mit der größeren Löslichkeit labil gegenüber derjenigen mit der geringeren Löslichkeit und ebenso sehen wir, daß der löslichere Stoff auch den größeren Dampfdruck besitzen muß.

Die Kammer war natürlich nur ein gedankliches Hilfsmittel; es wird an unseren Betrachtungen nichts geändert, wenn wir die Entfernungen zwischen *A* und *B* uns unendlich klein, d. h. die Stoffe zusammengebracht denken. Das Hilfsmittel erweist sich aber auch noch für

1) Diese Betrachtungen beziehen sich also nicht auf Stoffe, wie zahlreiche Isomere und Polymere der organischen Chemie, deren Verschiedenheit auch noch im flüssigen und dampfförmigen Zustand fortbestehen kann.

weitere Betrachtungen von Nutzen, es läßt uns erkennen, welche Bedingungen für eine rasche Umwandlung günstig und welche für eine langsame förderlich sind.

Wenn der Dampfdruck des Stoffes *A* wesentlich höher ist als der Dampfdruck des Stoffes *B*, so wird zweifellos *ceteris paribus* die Umwandlung viel rascher erfolgen als wenn die Dampfdrucke nur wenig verschieden sind; für eine rasche Umwandlung ist also ein großer Unterschied in der relativen Stabilität von Vorteil. Ein solcher Fall dürfte beim roten (monoklinen)¹⁾ und gelben Phosphor vorliegen.

Fernerhin wird die Umwandlung rascher erfolgen, wenn die Stoffe einen hohen Dampfdruck haben, wenn sie leicht flüchtig sind, als wenn sie schwer flüchtig sind und wenn ihr Dampfdruck nahezu unendlich klein wird, so wird die Zeit, die sie zu ihrer Umwandlung benötigen, nahezu unendlich lang werden. So sehen wir auch tatsächlich, daß sich relativ leichtflüchtige Stoffe wie der Schwefel und das Selen mit ziemlicher Geschwindigkeit umwandeln, während dies bei dem viel schwerer flüchtigen kohlen-sauren Kalk nur langsam erfolgt und bei den Stoffen mit nahezu unendlich kleinem Dampfdruck, wie Graphit und Diamant, nahezu unendliche Zeiten erfordern dürfte.

In der Natur, wo die Stoffe vielfach der Berührung mit Wasser ausgesetzt sind, wird die Umwandelgeschwindigkeit im wesentlichen von dem Unterschied in der Größe der Löslichkeit abhängig sein. Im Laboratorium pflegt man vielfach die Umwandlung eines Stoffes dadurch zu beschleunigen, daß man ihn in Berührung mit einem passenden Lösungsmittel bringt.

Wir wissen nun, daß der Dampfdruck mit der Temperatur ganz allgemein außerordentlich stark zunimmt und so besitzen wir in der Erhitzung ein Mittel, um den Vorgang der Umwandlung zu beschleunigen. Diese Methode wäre allgemeiner Anwendbarkeit fähig, wenn nicht die Möglichkeit vorläge, daß durch das Erwärmen die Differenz zwischen den Dampfdrucken abnehmen könnte und daß aus diesem Grund die Geschwindigkeit der Umwandlung abnähme. Es ist daher nicht immer möglich, vorauszusagen, welcher Einfluß überwiegen wird.

Der eben geschilderte Fall ist aber nicht nur denkbar, sondern sogar außerordentlich häufig beobachtet worden. Es sind nämlich, wie eine allgemeine Erfahrung gelehrt hat, die Dampfdruckkurven der ver-

1) Vgl. Linck und Möller, Ber. d. Deutschen chem. Ges., 41, 1404 (1908), sowie Möller, Dissert. Jena 1908.

schiedenen Modifikationen niemals einander parallel, wie es etwa die Fig. 13 darstellt, sondern sie sind zu einander geneigt, so daß sie sich in irgend einem Punkte schneiden müssen (Fig. 14).

In dem Schnittpunkt a ist der Dampfdruck beider Formen gleich; sie sind nebeneinander dauernd beständig. Dieser Schnittpunkt ist der Umwandlungspunkt; es ist, wie leicht einzusehen, ein invarianter Punkt — zwei feste, eine Dampfphase, ein Bestandteil. Es unterscheidet sich dieser Umwandlungspunkt in keiner wesentlichen Beziehung von dem Schmelzpunkt, der sich ja auch als der Schnittpunkt der Dampfdruck-

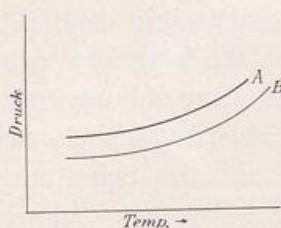


Fig. 13.

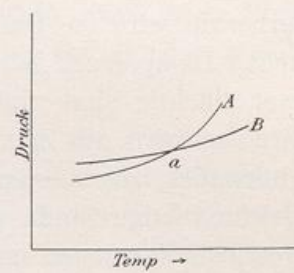


Fig. 14.

kurve der festen und der flüssigen Form darstellte. Der Schmelzpunkt ist der Umwandlungspunkt der kristallinen in die amorph-flüssige Form.

Oberhalb des Umwandlungspunktes hat die Form A den größeren Dampfdruck, ist also A weniger beständig als B .

Wir wollen nun weiter prüfen, ob bei allen Stoffen, die einen Umwandlungspunkt besitzen, dieser auch realisierbar sein muß; und wir gelangen zu dem Resultat, daß dies nicht der Fall zu sein braucht.

Wir sahen oben, daß der Schmelzpunkt der Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der flüssigen und der kristallinen Form ist. Es sind nun zwei Fälle denkbar. Entweder schneidet die Dampfdruckkurve der Schmelze die Dampfdruckkurve der festen Form über oder unter ihrem Umwandlungspunkt.

In Fig. 15 u. 16 sind die Dampfdrucke der jeweils stabilsten Form durch ausgezogene, die der labileren durch punktierte Linien gezeichnet. In Fig. 15 ist AB die Dampfdruckkurve der einen festen Modifikation, CD die der anderen, EF die Dampfdruckkurve der Schmelze. Der Punkt a ist dementsprechend der Umwandlungspunkt, der Punkt b der Schmelzpunkt.

In Fig. 16 ist AB wiederum die Dampfdruckkurve der ersten festen Form, CD diejenige der zweiten, EF die der Schmelze. b ist wiederum der Schmelzpunkt, a der Umwandlungspunkt, c ist in beiden

Fällen gleichfalls ein Schmelzpunkt, und zwar der bei der betreffenden Temperatur instabilen Form.

Im ersteren Falle ist der Umwandlungspunkt realisierbar, jede der beiden Modifikationen besitzt ein bestimmtes Beständigkeitsintervall, im letzteren Falle ist er nicht realisierbar, da vorher Schmelzung eintritt. Es besitzt daher nur die eine Form ein Beständigkeitsgebiet, die andere ist bis zu ihrem Schmelzpunkt unbeständig.

Wir nennen die erste Art der Polymorphie Enantiotropie, weil die Formen sich gegenseitig ineinander umwandeln lassen, im anderen

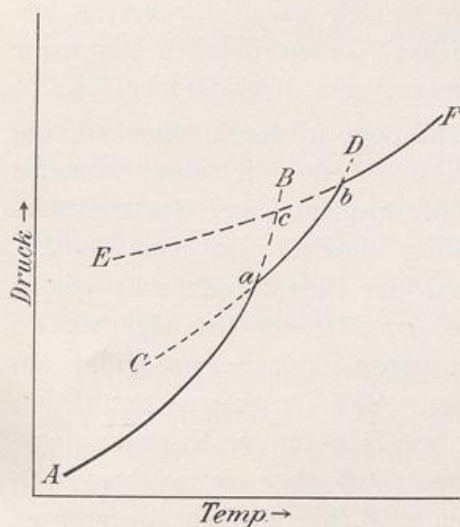


Fig. 15.

AB = Dampfdruckkurve der festen Form A .
 CD = Dampfdruckkurve der festen Form B .
 Punkt a = enantiotroper Umwandlungspunkt $A \rightleftharpoons B$
 EF = Dampfdruckkurve der Schmelze.
 Punkt b = stabiler Schmelzpunkt der Form B .
 Punkt c = labiler Schmelzpunkt von A .

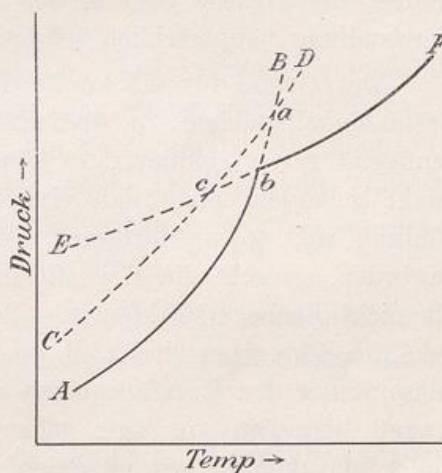


Fig. 16.

AB = Dampfdruckkurve der Form A .
 EF = Dampfdruckkurve der Schmelze.
 CD = Dampfdruckkurve der Form B .
 Punkt b = Schmelzpunkt von A .
 Punkt c = labiler Schmelzpunkt von B .
 Punkt a = nicht realisierbarer Umwandlungspunkt.

Fall Monotropie, weil wir nur die eine (in ihrem ganzen Existenzbereich unbeständige) Form in die andere (beständige) umwandeln können, niemals aber im entgegengesetzten Sinne.

Aus den Fig. 15 u. 16 entnehmen wir auch, daß der Schnittpunkt zwischen der Schmelzkurve und der Kurve der labileren Form stets bei tieferen Temperaturen liegt, als derjenige zwischen Schmelzkurve und Kurve der stabileren Form, d. h. daß die labilere Form bei tieferer Temperatur schmilzt als die stabilere.

Wir haben also bereits drei Kriterien, um eine labile von einer stabileren Form zu unterscheiden:

1. der Dampfdruck der labileren ist höher,
2. ihre Löslichkeit ist größer,
3. ihr Schmelzpunkt liegt tiefer.

Fragen wir nun noch einmal, wie es möglich ist, daß wir bei ein und derselben Temperatur zwei verschiedene Modifikationen vorfinden können und wie im Falle der Monotropie die labilere Form überhaupt erhalten werden kann, da sie ja keinerlei Beständigkeitsgebiet besitzt. Die Antwort auf die erste der beiden Fragen haben wir bereits gefunden; die Ursache liegt in der Möglichkeit außerordentlich langsamer Umwandlung hauptsächlich infolge sehr geringen Dampfdruckes.

Der Grund für die zweite Tatsache liegt in der Möglichkeit, die Beständigkeitsgebiete zu überschreiten¹⁾. Wenn wir eine Schmelze genügend rasch abkühlen, so können wir bequem unter den Schmelzpunkt gelangen, ohne daß Kristallisation eintritt. Ist nun die Abkühlung weit genug fortgeschritten und der Dampfdruck sehr gering geworden, so geht die Kristallisation so langsam vor sich, daß wir sie oft nicht beobachten können. Solche unter ihren Schmelzpunkt abgekühlte Schmelzen sind z. B. die Gläser. Das Vorkommen natürlicher Gläser unter den Ergußgesteinen zeigt, wie langsam der Kristallisationsprozeß bisweilen vor sich gehen kann. Daß aber ein solcher stattfindet, das können wir in vielen Fällen z. B. bei unseren Biegeröhren beobachten:

Ich habe hier zwei Glasröhren, eine frische und eine ziemlich alte. Erhitze ich jetzt die eine bis zur Erweichung, so bleibt sie vollkommen klar, die alte dagegen wird trübe, kristallinisch. Dies beweist uns, daß sich in der letzteren im Laufe der Zeit Kristallkeime gebildet haben, die nun bei der höheren Temperatur eine rasche Kristallisation bewirken, ähnlich dem Thiosulfatkeim, der, wie Sie sich erinnern, die Thiosulfatschmelze rasch zum Erstarren brachte.

Betrachten wir nun die Fig. 16, die uns die Zustände der monotropen Formen vergegenwärtigt: Beim Abkühlen einer solchen Schmelze

1) Umwandlungspunkte können im allgemeinen in beiden Richtungen, also sowohl beim Abkühlen als beim Erwärmen überschritten werden; bei den Schmelzpunkten findet eine Überschreitung nur bei absteigender Temperatur statt. Ebenso wie die Überschreitung des Schmelzpunktes kann auch diejenige des Umwandlungspunktes durch Zusatz von Keimen der zu erwartenden Form beseitigt werden.

wird zuerst die Dampfdruckkurve der stabilen, dann die der labilen Modifikation durchschritten. Haben wir jetzt die Schmelze bis unter die letztere abgekühlt, so ist sie in bezug auf beide Modifikationen labil. Es können also jetzt beide Modifikationen aus der Schmelze entstehen. Hier zeigt sich nun ein ganz allgemeines Naturgesetz, das zuerst von Ostwald ausgesprochen worden ist:

Von einer Reihe möglicher Veränderungen findet stets zunächst die der Stabilität nach am nächsten liegende statt. Es entsteht zuerst aus der Schmelze die labile Modifikation, dann die stabilere aus dieser. Kühlen wir aber rasch ab, nachdem sich die labile Form gebildet hat, so können wir diese häufig unverändert erhalten.

Danach ist nun klar, daß wir labile Modifikationen hauptsächlich in solchen Gesteinen finden werden, die sich relativ rasch aus Lösungen abgeschieden haben und bei solchen, die durch rasche Abkühlung von Schmelzen bzw. Dämpfen entstanden sind. Je langsamer die Abkühlung eines Magmas erfolgt, um so sicherer können wir darauf rechnen, nur die stabilen Formen vorzufinden.

Bei den raschen Abkühlungsprozessen vulkanischer Dämpfe können sogar leichtflüchtige Stoffe wie der Schwefel vorübergehend in der labilen Form erhalten werden.

Über die relative Stabilität der natürlich vorkommenden polymorphen Mineralien ist leider außerordentlich wenig bekannt; von den in der Tab. III angeführten Fällen sind nur die in beistehender Tab. IV angeführten einigermaßen erforscht. Der Grund unserer Unkenntnis liegt einerseits darin, daß die Erforschung teilweise mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist und zwar stets da, wo die Löslichkeit und der Dampfdruck sehr gering und ein Schmelzen ohne Zersetzung nicht möglich ist, andererseits enthalten die meisten dieser natürlich vorkommenden polymorphen Mineralien größere oder geringere Mengen isomorpher Beimengungen, durch die ihr Stabilitätsgebiet unter Umständen stark verschoben werden kann. (Näheres hierüber später im Kapitel über die festen Lösungen.) Schließlich scheint es auch, als ob diesem Gebiet vielleicht noch nicht die nötige Würdigung zuteil geworden ist, und doch dürfen wir gerade hier erwarten, aus der systematischen Untersuchung der Verhältnisse wichtige Aufschlüsse über die Entstehungsbedingungen mancher Gesteine gewinnen resp. bestehende Theorien prüfen zu können.

Tabelle IV.

1. Diamant-Graphit (Schenck u. Heller, Ber. d. D. chem. Ges. 38. 2139 [1905]).
2. Schwefel rhomb \rightleftharpoons monoklin (Reicher, Zeitschr. f. Kristallogr. 8. 593 [1884];
Tammann, Ann. d. Phys. [3] 68. 633. [1899].
3. Pyrit-Markasit (Lipschitz u. Hassliger, Monatsh. f. Ch. 26. 217; O. Weigel,
Zeitschr. f. phys. Chem. 58. 293).
4. Metazinnabarit-Zinnabarit (Spring, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1894 7. 371).
5. Quarz-Tridymit (Day u. Shepherd, Journ. Am. Chem. Soc. XXVIII. 1089;
Tscherm., Mitteil. XXVI. 190 [1907]).
6. Calcit-Aragonit (Foote, Zeitschr. f. phys. Ch. 33. 740 [1900]; Favre u.
Silbermann, Ann. chim. et de phys. [1853] (3) 37. 434).

IV. Vorlesung.

Abhängigkeit der Stabilität vom Druck.

Wir hatten in der letzten Vorlesung die Ursachen kennen gelernt, die es möglich machen, daß wir bisweilen mehrere kristallinische Modifikationen desselben Stoffes gleichzeitig vorfinden, obgleich, ausgenommen im Umwandlungspunkt, stets nur eine einzige unter den gleichen Bedingungen stabil sein kann und wir hatten erfahren, wodurch es möglich wird, daß eine labile Modifikation überhaupt entsteht. Der Grund lag in der Fähigkeit der Überschreitung. Es ist aber nun keineswegs notwendig, daß die Überschreitungen stets durch rasche Abkühlung hervorgerufen werden; auch plötzliche Druckentlastung kann zur Erzeugung labiler Produkte führen.

Wir wollen, um diese Tatsache zu erläutern, noch von einem anderen wohluntersuchten Stoff ein Drucktemperaturdiagramm entwerfen von der gleichen Art, wie wir dies für das Wasser getan hatten. Und zwar wählen wir hierzu den Schwefel.

Vom Schwefel sind vorzüglich zwei polymorphe Modifikationen bekannt. Die eine, die rhombische, ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, sie geht bei einer Temperatur von etwa $95,5^\circ$ in die monokline Form über, die nun bis zum Schmelzpunkt (120°) stabil ist. Die beiden Formen sind demnach zu einander enantiotrop. Die Temperatur $95,5^\circ$ ist der Umwandlungspunkt bei Atmosphärendruck. Der Dampfdruck des rhombischen Schwefels muß bis $95,5^\circ$, der des monoklinen oberhalb $95,5^\circ$ und der der Schmelze oberhalb 120° am tiefsten liegen.

Die Fig. 17 illustriert uns die etwaige Lage der Dampfdruckkurven. Die ausgezogenen Linien entsprechen stabilen, die punktierten labilen Zuständen. Es entsprechen demnach die Linie *AB* dem rhombischen, *CD* dem monoklinen und *EF* dem geschmolzenen Schwefel. Die Punkte *G* und *D* dem Umwandlungs- bzw. Schmelzpunkt.

Auch der Punkt *B* ist ein Schmelzpunkt und zwar der labile Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels. Er ist infolge von Überschreitung realisierbar und liegt, wie es die Theorie verlangt, tiefer als der Schmelzpunkt des monoklinen.

Die spez. Gewichte des rhombischen, monoklinen und geschmolzenen Schwefels sind 2,07; 1,96 und ca. 1,90.

Sowohl die Umwandlung des rhombischen in den monoklinen Schwefel als auch der Übergang des letzteren in den geschmolzenen Zustand erfolgt demnach unter Volumzunahme. Aus unserem Gesetz von Actio und Reactio folgt, daß beide Punkte, Umwandlungspunkt und Schmelzpunkt, mit zunehmendem Druck steigen müssen. Und zwar hat sich gezeigt, was sich auch rechnerisch aus der Schmelz- resp. Umwandlungswärme hat ermitteln lassen, daß

der Umwandlungspunkt viel stärker ansteigt als der Schmelzpunkt. Die beiden Kurven, die die Ab-

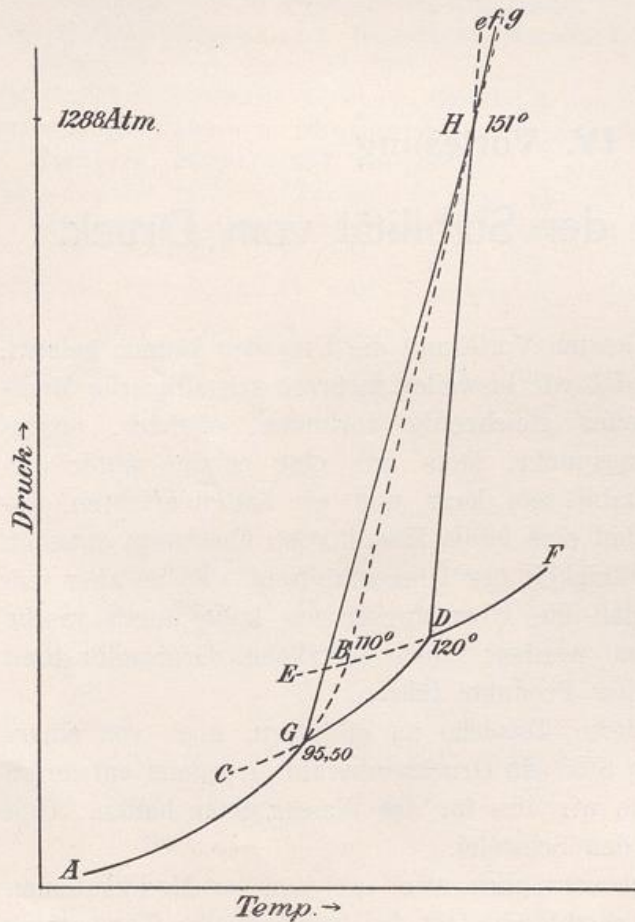


Fig. 17.

- AB* = Dampfdruckkurve des rhombischen Schwefels.
- CD* = Dampfdruckkurve des monoklinen Schwefels.
- EF* = Dampfdruckkurve der Schwefelschmelze.
- GHg* = Umwandlungsdruckkurve.
- BHf* = Schmelzpunktsdruckkurve des rhomb. Schwefels.
- DHe* = Schmelzpunktsdruckkurve des monokl. Schwefels.
- G* = Enantiotroper Umwandlungspunkt rhombisch \rightleftharpoons monoklin.
- D* = Stabiler Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels.
- B* = Labiler Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels.

hängigkeit des Schmelz- und Umwandlungspunktes vom Druck angeben, müssen sich also schneiden und sie tun dies, wie Tammann gezeigt hat, bei einer Temperatur von 151° und einem Druck von

1288 Atmosphären (Linie GH und DH der Fig. 17)¹⁾. Oberhalb dieses Druckes ist monokliner Schwefel überhaupt nicht mehr stabil; hier ist mit der Schmelze der rhombische Schwefel im Gleichgewicht. Bei Drucken von mehr als 1288 Atmosphären muß daher stets aus der Schmelze direkt rhombischer Schwefel als Gleichgewichtsprodukt gebildet werden.

Verlängern wir die Drucklinien über den gemeinsamen Schnittpunkt hinaus etwa bis e , f und g , so sehen wir, daß jetzt zu unterst der Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels liegt, Linie He , dann der Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels Linie Hf und zuletzt der natürlich nicht realisierbare Umwandlungspunkt zu liegen kommt. Oberhalb H sind daher rhombischer und monokliner Schwefel monotrop, die rhombische ist die allein beständige, die monokline die in ihrem ganzen Existenzgebiet labile Form geworden.

Wir könnten beispielweise folgenden Versuch ausführen: Wir schmelzen den Schwefel, erhitzen bis auf 151° und steigern den Druck bis auf 1288 Atmosphären; während dieses Vorganges bleibt alles flüssig. Nun kühlen wir auf ca. 110° ab. Es scheidet sich rhombischer Schwefel aus; jetzt entlasten wir, der rhombische Schwefel wird instabil und wandelt sich in monoklinen um und wenn wir jetzt weiter bis

1) Durch den gleichen Schnittpunkt H muß auch die labile Schmelzpunktsdruckkurve BH des rhombischen Schwefels gehen.

Daß dies der Fall sein muß, ergibt eine einfache rechnerische Überlegung: die Schmelzwärme der rhombischen Modifikation muß nach dem grundlegenden Gesetz der Wärmesummen von Heß (Grundgesetz der Thermochemie) gleich sein der Summe der Umwandlungswärme q des rhombischen in den monoklinen Schwefel plus der Schmelzwärme des monoklinen Schwefels s . Die Volumänderung beim Schmelzen der rhombischen Modifikation ist gleichfalls gleich der Summe der Volumänderungen bei der Umwandlung x plus der Volumänderung beim Schmelzen der monoklinen Modifikation y . Es werden daher die Änderungen der Schmelz- und Umwandlungspunkte mit dem Druck durch folgende Formeln gegeben sein:

$$\text{Uwp. rhomb.-mon. } \frac{dT}{dp} = \frac{xT'}{q} \quad (T' = \text{Temp. d. Uwp.})$$

$$\text{Schmp. mon. } \frac{dT}{dp} = \frac{yT''}{s} \quad (T'' = \text{Temp. d. Schmp.})$$

$$\text{Schmp. rhomb. } \frac{dT}{dp} = \frac{(x+y)T'''}{q+s} \quad (T''' = \text{Temp. d. Schmp.})$$

Im Punkte H werden der Voraussetzung nach für gleiches p $T' = T''$, folglich $x/q = y/s$. Wenn nun $x/q = y/s$, so ist jedes von ihnen auch $= x + y/q + s$. Folglich wird bei gleichem p auch $T''' = T'' = T'$; mit anderen Worten: die Schmelzpunktsdruckkurve der rhombischen Modifikation muß gleichfalls durch den Punkt H gehen.

unter 95° abkühlen, so wandelt sich wiederum der monokline in den bei tieferer Temperatur beständigen rhombischen Schwefel um.

Ein mineralogenetisches Interesse besitzt das eben besprochene Beispiel des Schwefels nur indirekt. Der in der Natur vorkommende Schwefel verdankt schwerlich Vorgängen, die bei hohen Temperaturen und starken Drucken sich abgespielt haben, seine Entstehung, sondern dürfte sich wohl bei niedriger Temperatur durch chemische Umsetzung in verdünnten Lösungen gebildet haben.

Wohl aber mögen die Verhältnisse bei manchen anderen weniger genau untersuchten Mineralien, die aus dem Schmelzfluß entstanden sind, ähnlich liegen. Vermutlich ist dies für den Quarz der Fall.

Das Quarzdiagramm dürfte demjenigen des Schwefels recht ähnlich sein.

Bekanntlich kommt das Siliciumdioxid in der Natur außer als trigonaler Quarz auch noch in der Form des rhombischen Tridymits vor.

Nach den neuesten Untersuchungen handelt es sich im Falle Quarz-Tridymit um Enantiotropie. Der Quarz ist unterhalb ca. 800° , der Tridymit oberhalb dieser Temperatur die stabilere Modifikation. Bei ca. 1625° liegt der Schmelzpunkt des Tridymits. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Tridymits in Quarz und umgekehrt ist selbst bei hohen Temperaturen außerordentlich gering, kann aber durch gewisse Zusätze (Katalysatoren) stark erhöht werden. Die spez. Gew. des Quarzes, Tridymits und Quarzglas sind 2,65, 2,32 und 2,21. Sowohl Umwandlungspunkt als auch Schmelzpunkt müssen daher mit zunehmendem Druck unserer Formel entsprechend erhöht werden. Quantitativ läßt sich die Erhöhung leider nicht berechnen, da wir weder die Umwandlungs- noch die Schmelzwärme einigermaßen genau kennen. Der starke Unterschied in den spez. Gew. der beiden Modifikationen und der geringe Unterschied in den spez. Gew. von Tridymit und Glas läßt aber jedenfalls die Annahme berechtigt erscheinen, daß bei hohen Drucken das Quarz- und Schmelzgebiet einander berühren werden, ähnlich wie dies beim Schwefel der Fall war. Ist diese Annahme richtig, so vermag also bei hohen Drucken direkt aus der Schmelze sich Quarz auszuscheiden und sich unter Umständen zu großen Kristallen zu entwickeln. In den langsam und unter Druck kristallisierenden Tiefengesteinen werden wir daher erwarten, nur Quarz vorzufinden, Tridymit dagegen werden wir am ehesten dort erwarten dürfen, wo entweder eine Erstarrung bei geringem Druck und hoher Temperatur sich vollzieht, oder eine rasche Abkühlung die Abscheidung desselben als labiles Produkt auch bei tieferen Temperaturen möglich macht.

Der primär entstandene Tridymit könnte dann erhalten bleiben oder in pseudomorphen Quarz übergehen.

Tatsächlich finden wir den Tridymit niemals in den Tiefengesteinen vor, obgleich viele von ihnen sicherlich bei Temperaturen oberhalb 800° erstarrt sein dürften.

In den Ergußgesteinen tritt dagegen der Tridymit häufig auf, so in Andesiten, Trachyten und Quarzporphyren.

Allerdings macht es den Anschein, als sei dieser Tridymit nicht direkt aus der Schmelze abgeschieden, sondern ein Produkt pneumatolithischer Bildung, da er meist in den Hohlräumen des Gesteins anzutreffen ist. Dies können wir uns vielleicht dadurch erklären, daß in diesen Hohlräumen, die sich bei der raschen Erstarrung des Eruptivgesteins gebildet haben, der wasserreichere Teil des Magmas sich gesammelt hat und bei der dann rasch erfolgenden Verdunstung des Wassers bei tieferer Temperatur die Kieselsäure sich in der für diese Temperatur labilen Form, dem Tridymit, abgeschieden hat.

Tatsächlich scheint es, daß die Gegenwart größerer Wassermengen die Abscheidung des Siliciumdioxids in der labilen Form begünstigte. So konnten z. B. Friedel und Sarasin¹⁾ durch Erhitzen amorpher Kieselsäure mit Wasser in einer Autoklave Tridymit erhalten und ebenso erhielt Baur²⁾ Tridymit aus amorpher Kieselsäure und Wasser bei nur 450°. Schließlich erwähnt Daubrée³⁾, daß sich in zeolithhaltigen römischen Ziegeln unter dem Einfluß von Thermalquellen Tridymit gebildet habe. Auch manche andere Stoffe, die einen leichten Fluß bedingen, können zur Abscheidung der Kieselsäure in Form von Tridymit beitragen, so Phosphorsalz oder Borsäure (G. Rose⁴⁾). Daß also Tridymit in den Tiefengesteinen nicht auftritt, dürfte auf die erwähnte Verschiebung seines Stabilitätsgebietes durch Druck zurückzuführen sein, daß er in den Ergußgesteinen sich nicht primär aus der Schmelze abscheidet, an deren geringer Beweglichkeit verbunden mit großer Abkühlungsgeschwindigkeit.

Außer der erwähnten Umwandlung Tridymit-Quarz besitzt letzterer noch einen reversiblen Umwandlungspunkt bei 570°. Die beiden Formen werden α - und β -Quarz bezeichnet und zwar ist letzterer der bei höherer Temperatur stabilere. Die beiden Formen unterscheiden sich nur unwesentlich in ihrer Symmetrie, stehen sich auch in Bezug auf ihr

1) Bull. Soc. minéral. 1879, S. 160.

2) Ztschr. phys. Ch. 42/567 (1903).

3) Synthet. Studien zur Experimentalgeologie. Braunschweig 1880, S. 149

4) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1869, S. 449.

spez. Volumen außerordentlich nahe, bei der Umwandlung bilden sie daher stets Paramorphosen. Ist der Quarz oberhalb 570° kristallisiert, so wird er zunächst als β -Quarz sich abgeschieden haben und das Endprodukt wird eine Paramorphose nach β -Quarz sein. Bei tieferer Temperatur, z. B. aus Lösungen abgeschiedener Quarz, wird dagegen direkt als α -Quarz kristallisieren. Wir besitzen so, wie Mügge¹⁾ hervorhebt, im Quarz ein außerordentlich empfindliches geologisches Thermometer.

Ganz analog wie durch Druck eine stabile Modifikation in eine solche ohne Stabilitätsgebiet übergeführt werden kann, so ist es auch denkbar, daß ein monotroper Polymorphismus durch Druck in einen enantiotropen übergeht, daß also eine bei gewöhnlichen Drucken in ihrem ganzen Existenzgebiet labile Form bei höheren Drucken stabil wird. Hierzu ist nur erforderlich, daß die Umwandlungsdruckkurve weniger geneigt ist als die Schmelzpunktsdruckkurve.

In der Fig. 18 ist die Linie AB die Dampfdruckkurve der Schmelze, CD diejenige der stabilen, EF die der labilen Modifikation, S ist der stabile Schmelzpunkt, N der labile Schmelzpunkt und U der nicht realisierbare Umwandlungspunkt. Die Schmelzpunkts- und Umwandlungspunktsdruckkurven schneiden sich im Punkte H . Oberhalb dieses Punktes liegt die Linie IH der Umwandlungspunkte, vor den beiden Schmelzpunktslinien KH und LH ; die beiden Formen sind enantiotrop geworden.

Ein solcher Fall dürfte beim Magnesiummetasilikat vorliegen. Das betreffende Silikat kommt, soviel nach den Untersuchungen von Allen, Wright und Clement²⁾ zu schließen ist, in vier Modifikationen vor, die als:

- I. monokliner Magnesiapyroxen,
- II. Enstatit (rhombischer Pyroxen),
- III. Kupfferit (orthorhombischer Amphibol),
- IV. monokliner Amphibol

bezeichnet werden. Von allen diesen vier Formen scheint nach den physikochemischen Befunden bis hinauf zum Schmelzpunkt nur die erste stabil zu sein, während die drei anderen zu derselben im Verhältnis der Monotropie stehen.

Das Dampfdruckdiagramm zeigt demnach etwa die Form der Fig. 19.

1) Mügge, Neues Jahrb., Festb. 1907, S. 181. Vgl. hierzu auch Rinne u. Kolb, Neues Jahrb. 1910, 138 u. Wright u. Larsen, Z. f. anorg. Ch. 68, 338 (1910).

2) Amer. Journ. of Science, Vol. XXII, S. 385.

Die drei Modifikationen II—IV müssen daher sämtlich, zumal bei höherer Temperatur, in den monoklinen Pyroxen übergehen. In der Natur dagegen ist der Enstatit außerordentlich häufig, während der monokline Magnesiapyroxen in reinem Zustand kaum bekannt ist und nur in einigen Meteoriten, z. B. in dem Bischofsville-Meteoriten, gefun-

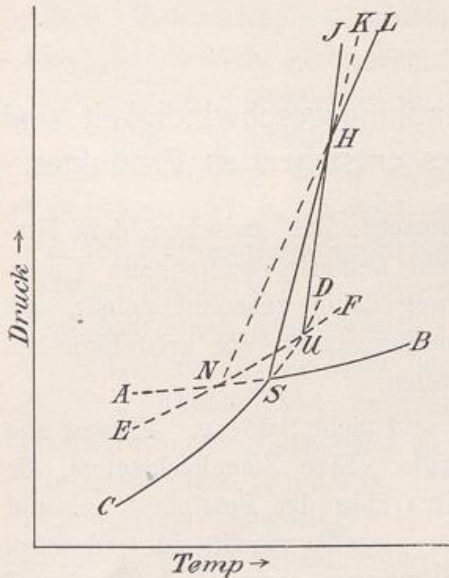


Fig. 18.

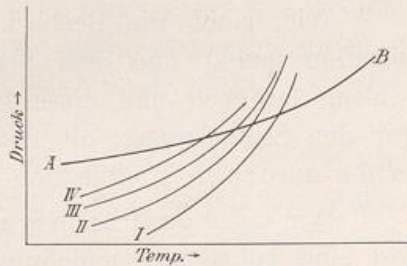


Fig. 19.

Linie *AB* = Dampfdruckkurve der Schmelze.

Linien *I—IV* = Dampfdruckkurven der 4 festen Modifikationen.

den worden sein soll¹⁾. Diese Tatsache wird erklärlich, wenn wir die spezifischen Gewichte der einzelnen Modifikationen betrachten, dieselben sind nach den genannten Autoren

- I. 3,19
- II. 3,17
- III. ?
- IV. 2,85
- Schmelze ?

Das spez. Gew. der Schmelze ist nicht bekannt, jedenfalls aber ist es noch geringer als dasjenige der Modifikation IV. Zwischen I und II besteht danach nur eine außerordentlich geringe Volumdifferenz, $\frac{dT}{dp}$ wird nahezu = 0 werden, d. h. die Umwandlungsdruckkurve muß nahezu senkrecht verlaufen, während zwischen dem Volumen der Modifikation I und der Schmelze sehr bedeutende Differenzen bestehen. Die Schmelzpunktsdruckkurve wird daher sehr stark nach rechts geneigt sein, d. h. bei relativ geringen Drucken wird Enstatit die stabile

1) Fouqué u. Lévy, Bull. Soc. Minéral. 1881, S. 279.

2) Allen, Wright u. Clement l. c. 385.

Modifikation werden. In Tiefengesteinen wird sich daher Enstatit als stabiles Produkt aus der Schmelze abscheiden. In den Ergußgesteinen ist infolge der raschen Abkühlung das Ausbleiben der stabilsten Modifikation ohne weiteres erklärlich.

Die Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeit und ihr Einfluß auf die Struktur des entstehenden Produktes.

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß zwischen dem Umwandlungspunkt und dem Schmelzpunkt keinerlei prinzipielle Unterschiede bestehen und diese Beobachtung dahin zusammengefaßt, daß wir den Schmelzpunkt als den Umwandlungspunkt der kristallinen in die amorphe Modifikation bezeichneten.

Wir sagen ausdrücklich amorph und nicht flüssig. Flüssig und fest sind vollständig undefinierte Begriffe. Eine Siegelackstange, die ich zum Schmelzen erhitze, nimmt alle Grade der Festigkeit an, und es ist kaum möglich auszusagen, wann dieselbe als flüssig und wann als fest zu bezeichnen ist. Die Bezeichnungen amorph dagegen und kristallinisch sind scharf definiert. Der Schmelzpunkt ist daher nicht sowohl dadurch charakterisiert, daß bei demselben ein Kristall flüssig, als dadurch, daß er amorph wird.

Tatsächlich kennen wir einen Fall, wo ein Kristall nicht zu einer Flüssigkeit, sondern zu einem zähen Glase schmilzt. Es ist dies nach den Untersuchungen von Day und Shepherd der Tridymit. Umgekehrt kennen wir auch Fälle, wo eine Flüssigkeit bei ihrem Schmelzpunkt nicht zu einem festen Stoff, sondern zu einer kristallinen Flüssigkeit¹⁾ oder zu einem weichen Kristall erstarrt.

Die äußeren Erscheinungen, die wir bei der Kristallisation aus dem Schmelzfluß und bei der Umwandlung polymorpher Modifikationen beobachten, sind entsprechend der Wesensgleichheit der beiden Vorgänge einander durchaus ähnlich.

1) Ob die Interpretation der bekannten trüben Flüssigkeiten von Reinitzer, O. Lehmann u. a. als flüssige Kristalle richtig ist, ist eine immer noch nicht mit Sicherheit entschiedene Frage. Siehe hierüber die neueren Diskussionen zwischen Nernst und O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 71. 355 (1910); Zeitschr. f. Elektrochem. 16. 702 (1910). Die Existenz von weichen Kristallen, denen das Prädikat fest zweifellos nicht zukommt, steht aber außer Frage. Ich erinnere nur an die Kristalle vieler Wachsarten.

Kühlen wir eine Schmelze langsam unter ihren Erstarrungspunkt ab, so beobachten wir, daß an einzelnen Stellen spontan Kristallbildung stattfindet. Diese freiwillig entstehenden Kristalle nennen wir Kristallisationskerne resp. -zentren. Diese letzteren beginnen alsbald nach allen Seiten zu wachsen, bis schließlich die ganze Masse erstarrt ist. Die Kristallabscheidung geht also von relativ wenigen Zentren aus. Eine ganz ähnliche Erscheinung beobachten wir bei der Umwandlung.

Eine Abzählung der bei bestimmter Unterkühlung in der Zeiteinheit gebildeten Kerne ergab nun, daß in unmittelbarer Nähe des Erstarrungspunktes die Zahl derselben stets sehr gering ist, daß diese mit der Entfernung vom Erstarrungspunkt rapide zunimmt, durch ein Maximum geht und bei großer Entfernung vom Schmelzpunkt wieder praktisch gleich Null wird.

Tragen wir die Zahl der Kerne, die in der Zeiteinheit entsteht, in ihrer Abhängigkeit von der Entfernung vom Erstarrungspunkt in ein Koordinatensystem ein, so erhalten wir schematisch die Kurve der Fig. 20 in der *S* den Erstarrungspunkt bedeutet. Je nachdem die Kristallisation in großer oder geringer Entfernung vom Schmelzpunkt erfolgt, werden wir daher verschieden aussehende Produkte erhalten und zwar werden die in der Nähe vom Erstarrungspunkt erhaltenen grobes Gefüge besitzen, während die bei tiefer liegender Temperatur entstandenen feinkörnig sein werden.

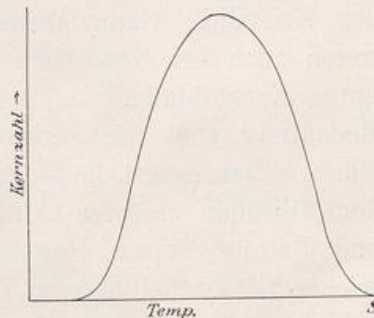


Fig. 20.

Durch rasche Abkühlung kann also die Möglichkeit von Keimbildung und mithin die Umwandlung amorpher Substanzen in kristallinische in vielen Fällen praktisch vollständig verhindert werden.

Aber selbst bei Anwesenheit von Kristallisationszentren können die amorphen Substanzen bei tiefen Temperaturen unter Umständen sich sehr lange unverändert erhalten. Auch für die fortschreitende Kristallisation, das Wachsen der Kerne, gilt nämlich ein ähnliches Gesetz wie für die Entstehung derselben. Auch hier ist die Wachstumsgeschwindigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes gering, steigt mit der Entfernung von demselben rasch an, erreicht ein mehr oder weniger flaches Maximum und nimmt dann wieder ab, um bei großer Entfernung vom Erstarrungspunkt praktisch gleich Null zu werden. Diesen beiden Umständen verdanken wir die Tatsache, daß viele amorphe

Stoffe bei unserer Temperatur so außerordentlich haltbar sind, obwohl sie zweifellos viele hunderte, ja tausende von Graden unter ihrem Erstarrungspunkt sich befinden; ja wir kennen Stoffe, die trotz aller Bemühung bisher nicht kristallinisch erhalten werden konnten.

Tritt Kristallisation ein, so wird, wie man leicht einsieht, das erhaltene Produkt je nach der Entfernung vom Schmelzpunkt stark abweichendes Gefüge besitzen. Ist die Unterkühlung klein, die Geschwindigkeit der Kernbildung gleichfalls noch gering, die Wachstumsgeschwindigkeit aber bereits beträchtlich, so wird das Gefüge grob werden, bei weiterer Unterkühlung dagegen wird ein feinkörniges Gefüge zu erwarten sein. Bei sehr starker Unterkühlung, namentlich in zähen oder starren Schmelzen, kann die Geschwindigkeit der fortschreitenden Kristallisation unter Umständen gleich Null sein, während die spontane noch erhebliche Werte besitzt. Wir erhalten dann die bei der nachträglichen Entglasung vielfach auftretende Erscheinung einer Trübung infolge der spontanen Bildung unzähliger winziger, nicht weiter wachsender Kristalle. Ganz ebenso wie bei den einheitlichen Substanzen treten auch bei Gemischen Unterkühlungserscheinungen, Kristallisation unter Kernbildung, ein. Von technisch und mineralogisch wichtigster Bedeutung sind die Silikate. Ihre erstarrten Schmelzen bilden die Gläser. Das natürliche Vorkommen von glasigen Eruptivgesteinen, z. B. dem Obsidian und der halbglassigen Quarzporphyre, Andesite, Tephrite und Basalte ist ein Beweis für die relativ große Beständigkeit zahlreicher Gläser bei tieferen Temperaturen, selbst bei Gegenwart bereits gebildeter Kristalle.

Natürliche sowie künstliche Gläser vermögen entweder während der Abkühlung oder nachträglich zu kristallisieren. Im ersteren Fall beobachtet man vielfach die erwähnte Zentrenbildung. Solche Zentren sind die in der Glastechnik so wenig beliebten „Steine“.

Fragen wir nun, welches die Gründe dafür sind, daß teilweise chemisch ganz gleich zusammengesetzte Gesteine einmal vollständig kristallinisch erstarrt, ein anderes Mal aber vollständig glasig aufzutreten vermögen, so finden wir hierfür eine Reihe verschiedener Ursachen:

Der wichtigste Grund liegt zweifellos in der verschiedenen Erstarrungsgeschwindigkeit. So finden wir glasige und halbglasige Gesteine lediglich unter den Ergußgesteinen, die also einen wesentlich rascheren Abkühlungsprozeß durchgemacht haben, als die Tiefengesteine, die sämtlich holokristallin sind. Fördernd auf die Kristallisation dürfte bei diesen wohl auch der Druck gewirkt haben, durch den, da ja die

spez. Volumina der kristallinen Stoffe bei den Gesteinen fast durchweg geringer sind als diejenigen der Schmelzen, der Schmelzpunkt stark nach oben verschoben wird.

Wie rasch die Erstarrung mancher Ergußsteine vor sich gegangen ist, das ersehen wir aus den teilweise recht bedeutenden Spannungen,

die bisweilen in solchen Gläsern auftreten, beispielsweise am Marekanit, einem Hyaloliparit aus der Gegend von Ochotsk, der, wie die bekannten

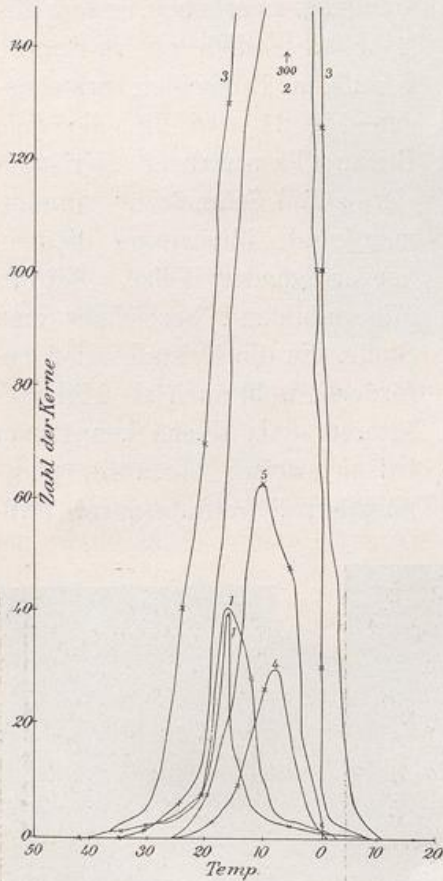


Fig. 21.

Einfluß von Beimengungen auf die Geschwindigkeit der Keimbildung.

- 1 Betol 2mal umkristallisiert
- 2 " + 0,5 % Schmirgel
- 3 " + 0,5 % Bergkristall
- 4 " + 0,5 % Feldspat
- 5 " + 0,5 % Feldspat (geschmolzen).

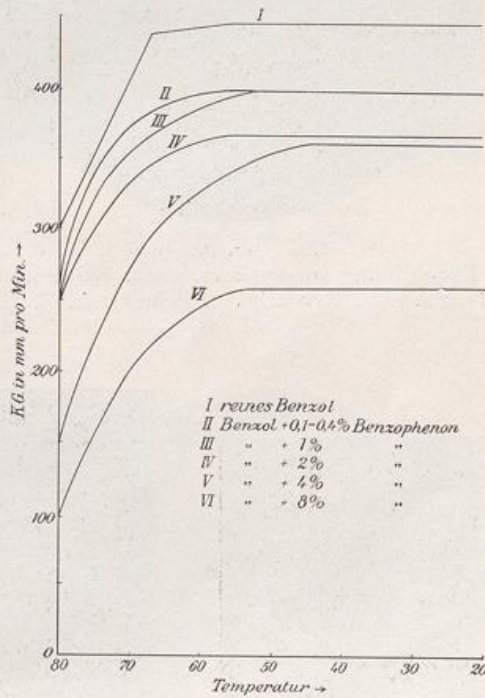


Fig. 22.

Einfluß von Beimengungen auf die Geschwindigkeit der fortschreitenden Kristallisation.

- I reines Benzol
- II Benzol + 0,1-0,4% Benzophenon
- III " + 1% "
- IV " + 2% "
- V " + 4% "
- VI " + 8% "

rasch gekühlten Glastränen bei einem Schlag mit dem Hammer in Staub zerstiebt.

Immerhin ist der Grad der Abkühlungsgeschwindigkeit nicht die einzige Ursache für das Auftreten oder Ausbleiben von Kristallisation. Eine ganz wesentliche Rolle spielen hierbei akzessorische Beimengungen der verschiedensten Art. Es ist auch hier im wesentlichen das Verdienst Tammanns, Klarheit geschaffen zu haben. Tammann konnte zeigen,

daß sowohl die Geschwindigkeit der Zentrenbildung als auch die Geschwindigkeit, mit welcher diese Zentren fortwachsen, in weitgehendstem

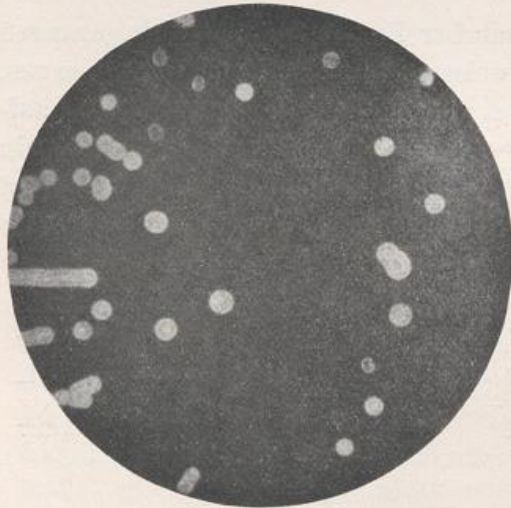


Fig. 23.

Kernbildung in geschmolzenem Bistol nach Tammann, Kristallis. u. Schmelzen, S. 150.

Maße von gewissen Beimengungen abhängig sind und zwar, daß einige derselben die Geschwindigkeit stark zu erhöhen, andere dieselbe wesentlich zu verringern vermögen. Die beiden vorstehenden Fig 21 und 22, die dem Buche Tammanns „Kristallisieren und Schmelzen“ entnommen sind, illustrieren dies in hervorragender Weise. Bei der Mineralbildung bezeichnet man Stoffe, die die Kristallisation befördern, wohl auch als Mineralisatoren. Als solche kennt man beispielsweise: borsaure, phosphorsaure, wolframsaure, fluß-



Fig. 24.

Selenplatten bei langsamer Abkühlung aus der Schmelze kristallisiert.

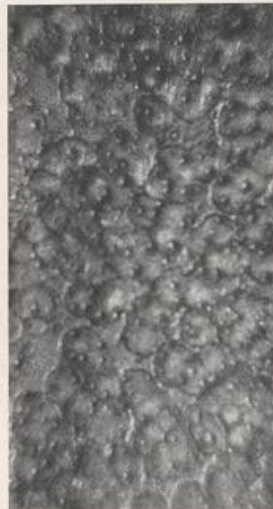


Fig. 25.



Fig. 26.

Platte aus weißem Zinn, zum großen Teil in graues Zinn umgewandelt. Nach Cohen, Zeitschr. f. phys. Ch. 33, 58 (1900).

saure Salze u. a. m. Die Wirkung der Mineralisatoren basiert vielfach auf einer Herabminderung der Viskosität, der Zähigkeit der Schmelzen.

Ebenso wie in dem Magma vorhandene akzessorische Beimengungen auf die Geschwindigkeit der Keimbildung von Einfluß sein können, so können später durch Berührung mit anderen Gesteinen hinzutretende Stoffe die nachträgliche Entglasung bereits erstarrter Gläser wesentlich beschleunigen.

Hierin ist auch wohl der Grund zu suchen für die vielfach beobachtete Tatsache, daß Kristallisationen und Umwandlungen gerne an Stellen beginnen, die mechanische Veränderung, Risse, Spalten und Brüche erlitten haben; hier ist eben infolge der



Fig. 27.
Steinbildungen in einem Glasklotze.

Verletzung die Substanz verunreinigt worden. Die Kristallisation setzt sich dann längs dieser Verletzungsstellen fort.



Fig. 28.
Sphärolithische Entglasung in eisenreichem Silikatglas.

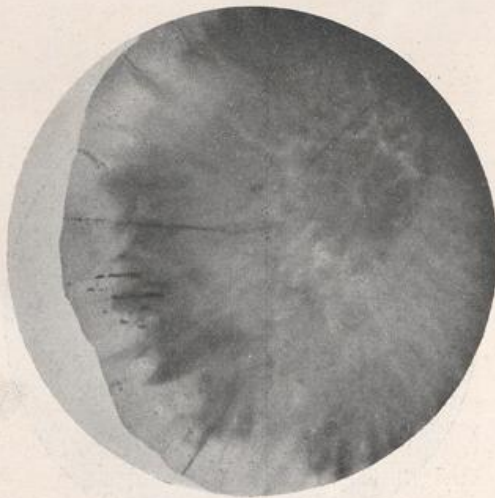


Fig. 29.
Entglasungssphärolith in magnesiahaltigem Silikatglas.

Die nachstehenden Fig. 23 bis 33 sollen das Gesagte näher erläutern: In Fig. 23 sehen wir die Kernbildung in geschmolzenem Bétel. Fig. 24 zeigt uns eine vollständig kristallisierte Selenplatte, wie sie durch langsame Abkühlung geschmolzenen Selens erhalten werden kann.

Man sieht deutlich, daß die Kristallisation nur von wenigen Zentren ausgegangen ist, die dann weitergewachsen sind. Fig. 25 zeigt uns denselben Vorgang, jedoch bei größerer Unterkühlung erfolgt; die Anzahl der Kerne, von denen die Kristallisation ausgegangen ist, ist wesentlich

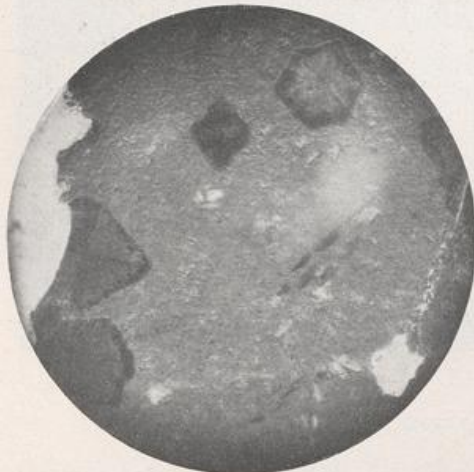


Fig. 30.
Entglasungsformen in kalkhaltigem
Silikatglas.



Fig. 31.
Sphärolithische Entglasung des Liparits.



Fig. 32.
Kristallis. des Liparits längs perlithischer
Bahnen nach Rosenbusch. Elemente der
Gesteinslehre S. 323.



Fig. 33.
Selenplatte. Umwandlung von Selen
A in Selen *B* längs mechanischer
Kratzer. Nach Marc: „Die phys.-
chem. Eigenschaften des met. Selens“.
Hamburg 1907.

größer und es resultiert dadurch eine andere Struktur des kristallisierten Materials. Fig. 26 ist eine Platte von ursprünglich weißem Zinn, das zum größten Teil in graues Zinn sich umgewandelt hat. Die Ähnlichkeit in dem Habitus dieser Umwandlungserscheinung mit der Kristallisationserscheinung ist unverkennbar. In Fig. 27 sehen wir Steinbildung in künstlichem Glase (makroskopisch), in Fig. 28, 29. und 30 ebenso Steinbildung in künstlichen Gläsern im Dünnschliff. Wir erkennen die sphärolitische Ausbildung der Zentren. Solche sphärolitische Entglasung sehen wir in Fig. 31 an einem natürlichen Gestein, dem Liparit. Fig. 32 zeigt uns eine Entglasung des Liparits längs der perlithischen Bahnen, Fig. 33 ein Umwandlungsanalogon dazu; die polierte Platte der A-Modifikation des grauen metallischen Selens wandelt sich in die B-Modifikation um. Die Umwandlung folgt zunächst den mechanischen Kratzern.

V. Vorlesung.

Systeme aus zwei Komponenten.

Literatur.

- B. Roozeboom: „Heterogene Gleichgewichte II.“
Schenck: „Phys. Chemie der Metalle.“
Day u. Shepherd, Die Kalk-Kieselsäurereihe der Mineralien. Tscherm. Mitteil. 26, 169 (1907).
Shepherd u. Rankin, Die binären Systeme von Tonerde mit Kieselsäure, Kalk und Magnesia. Zeitschr. f. anorg. Ch. 68, 370 (1910).

Wir haben bisher eine Reihe ganz einfacher Fälle kennen gelernt, Systeme, die nur aus einer einzigen Komponente bestanden, und untersucht, wie sich das Gleichgewicht in denselben mit wechselnden Temperatur- und Druckbedingungen verschiebt.

Wir wollen jetzt zu komplizierteren Systemen, zunächst solchen aus zwei Komponenten übergehen. Bei diesen Systemen kommt zu der Abhängigkeit des Gleichgewichtes von Druck und Temperatur noch diejenige von der relativen Konzentration der beiden Bestandteile hinzu. Wir können in einem ebenen Diagramm nur die Abhängigkeit von je zwei dieser Bedingungen zum Ausdruck bringen, die dritte müssen wir als unveränderlich ansetzen. Wir werden zunächst die Verhältnisse bei konstantem Druck (Atmosphärendruck) betrachten. Diagramme, die das Verhalten eines Systems bei konstantem Druck zum Ausdruck bringen, nennen wir Isobaren.

Wenn wir der Schmelze eines Stoffes A einen Stoff B in geringer Menge hinzufügen, der in dieser Schmelze löslich ist, so wird nach dem Gesetz von Raoult und van t'Hoff der Schmelzpunkt von A erniedrigt und zwar, wie das Gesetz aussagt, proportional der zugesetzten Menge.

Verschiedene Stoffe erniedrigen den Schmelzpunkt um den gleichen Betrag, wenn sie in äquimolekularen Mengen, d. h. in Mengen zugesetzt werden, die im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen.

Das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht eines Stoffes (also z. B. 2 g Wasserstoff, 32 g Sauerstoff, 88 g Quarz etc.) bezeichnet man neuerdings ganz allgemein als Mol.

Wir können also auch sagen: die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch die verschiedensten Stoffe erfolgt proportional der Anzahl zugesetzter Mole (bzw. Bruchteile derselben).

Das Gesetz von Raoult-van t'Hoff hat allerdings nur eine beschränkte Gültigkeit. Es gilt streng nur soweit, als die zugesetzte Menge von B klein ist im Vergleich zu der Menge von A . Ist dies nicht mehr der Fall, so wird die Änderung des Schmelzpunktes von A weniger eindeutig und nicht mehr mit Sicherheit berechenbar.

Denken wir uns in dem Diagramm der Fig. 34 von links nach rechts die zugesetzten Mengen von B auf der Abszisse aufgetragen, während die Ordinaten die Schmelzpunkte von A bei den betreffenden Zusätzen zum Ausdruck bringen. Die Schmelzpunktlinie wird dann bei wachsendem Zusatz von B , wie leicht einzusehen, nach unten abfallen und zwar würde sie, wenn das erwähnte Gesetz bis zu hohen Konzentrationen des Zusatzes gültig bliebe, geradlinig verlaufen (Linie ab). Tatsächlich nimmt sie, da diese Voraussetzung nicht zutrifft, eine beliebig andere meist geschweifte Form an. Wir wollen aber vorläufig bei der schematischen Darstellung der Einfachheit halber den Verlauf als gradlinig betrachten. Wir erhalten so die beliebig verlängert zu denkende Linie ab , wo a den Schmelzpunkt des reinen Stoffes A bedeutet. Ganz ähnlich wäre das Aussehen der Schmelzpunktskurve, die dem Stoff B bei wachsendem Gehalt an A zukommen würde (Schmelzpunktlinie cd der Fig. 34).

Wir denken uns nun Mischungen von A und B in allen Verhältnissen hergestellt. Die Zusammensetzung dieser Mischungen bringen wir in einem Koordinatensystem so zum Ausdruck, daß wir von rechts nach links auf der Abszisse die wachsenden Mengen des Zusatzes A zum Stoff B von 0—100 % auftragen, dann drückt diese gleichzeitig von links nach rechts die Menge von zugesetztem B von 0—100 % aus.

Wir tragen nun an den beiden Endpunkten dieser Linie auf der Ordinate Längen auf, die den Schmelzpunkten der reinen Stoffe entsprechen. Linie Aa und Bb der Fig. 35. Zwischen diesen beiden Schmelzpunkten müssen die Schmelzpunkte sämtlicher Mischungen der beiden Stoffe liegen. Die Linien ac und bc sollen die Schmelzpunkte von A bei wachsender Menge des Zusatzes B und von B bei wachsender Menge von A angeben.

In c schneiden sich die beiden Kurven. Der Punkt c ist daher die tiefste Temperatur, bei der ein Gemisch aus den beiden Stoffen A und B zu schmelzen vermag. Wir nennen diese niedrigste Temperatur, bei der ein System aus zwei Komponenten schmilzt, bezw. erstarrt, den eutektischen Schmelzpunkt der beiden Stoffe, die Zusammensetzung in diesem Punkt die eutektische Zusammensetzung.

Betrachten wir das vorstehende Diagramm vom Standpunkt der Phasenregel: das System besteht aus zwei unabhängigen Bestandteilen A und B . So lange alles flüssig ist, hat dieses System drei Freiheiten und da über den Druck verfügt ist, noch zwei. Wir können Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze nach Belieben variieren. Die Fläche I entspricht diesem Gebiet des vollständig flüssigen Zustandes. Kühlen wir eine solche binäre Schmelze, die etwa durch den Punkt x angedeutet sein möge, ab, so ändert sich zunächst nichts

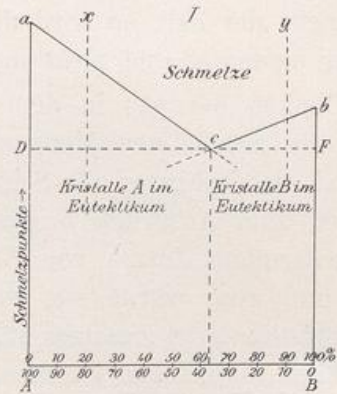


Fig. 35.

- a = Schmelzpunkt des reinen Stoffes A
- b = Schmelzpunkt des Stoffes B
- ac = Schmelzpunktslinie des Stoffes A bei wachsendem Zus. von B
- bc = Schmelzpunktslinie des Stoffes B bei wachsendem Zus. von A
- c = Eutekt. Punkt
- DF = Eutekt. Linie

Im Temperaturintervall aD kann festes A neben Schmelze beständig sein.

Im Temperaturintervall bF kann festes B neben Schmelze beständig sein.

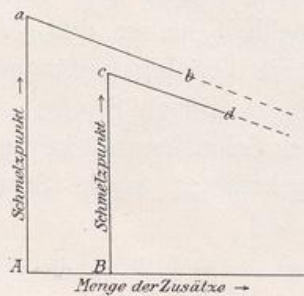


Fig. 34.

in ihrer Zusammensetzung, bis die Schmelzpunktslinie ac erreicht ist. Hier beginnt nun die Kristallisation und zwar scheidet sich zuvörderst der reine Stoff A aus, dadurch wird aber der Rest reicher an B , der Schmelzpunkt muß entsprechend längs der Linie ac sinken. Es scheidet sich nun weiter dauernd bei langsam sinkender Temperatur A aus bis die eutektische Zusammensetzung (Punkt c) erreicht ist. In diesem Punkt ist jetzt neben A auch B mit der Schmelze im Gleichgewicht; es wird sich also auch B ausscheiden. Wir haben dann drei Phasen, zwei feste und eine flüssige, also bei gegebenem Druck einen invarianten Punkt. In diesem Punkt muß sowohl Temperatur als auch Zusammen-

setzung ungeändert bleiben, bis alles erstarrt ist; es kristallisieren daher bei weiterer Abkühlung *A* und *B* bei konstanter Temperatur in dem gleichen Verhältnis, wie es durch den Punkt *c* gegeben ist.

Dieses Zusammenkristallisieren bewirkt eine außerordentlich feine Mischung der Komponenten, so daß solche eutektische Kristallisationen dem bloßen Auge meist vollständig homogen erscheinen. Im Mikroskop ist aber leicht die heterogene Natur derselben zu erkennen.

Die Fläche oberhalb *acb* ist also das Gebiet vollständiger Flüssigkeit; längs der Linie *ac* ist Schmelze mit Kristallen des Stoffes *A* im Gleichgewicht, längs der Linie *bc* Schmelze mit Kristallen des Stoffes *B*, unterhalb der Linie *DcF* ist alles fest und zwar erhält man für Schmelzen, deren Zusammensetzung einem Punkt links von *c* entspricht, im erstarrten Endprodukt *A* neben Eutektikum. Für eine solche, deren Zusammensetzung einem Punkt rechts von *c* entspricht, *B* neben Eutektikum. Hatte die Schmelze gerade die Zusammensetzung des Eutektikums, so ist nur Eutektikum in festem Zustande vorhanden.

Während der Kristallisation gemischter Schmelzen ändert sich, wie wir eben sahen, Zusammensetzung und Temperatur kontinuierlich, sie haben keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzintervall; und umgekehrt kann uns das Beobachten eines Schmelzintervalles stets darüber aufklären, daß wir es nicht mit einer chemisch einheitlichen Substanz zu tun haben, sondern mit einem Gemisch. Das Gegenteil aber ist nicht unbedingt der Fall. Das Auftreten eines einheitlichen Schmelzpunktes ist noch kein bindender Beweis dafür, daß es sich um eine chemisch einheitliche Substanz handelt, denn auch eutektische Mischungen besitzen einen einheitlichen Schmelzpunkt.

Der eben besprochene Fall stellt den einfachsten Fall eines Systems aus zwei Komponenten dar. Er tritt dann ein, wenn sich die beiden Komponenten in flüssigem Zustand in allen Verhältnissen, in festem Zustand dagegen praktisch gar nicht mischen, d. h. wenn sie in flüssigem Zustand nur in einer einzigen Phase, in festem Zustand unter allen Umständen in zwei Phasen auftreten und wenn sie auch keinerlei chemische Verbindung miteinander bilden. Solche Fälle sind besonders zahlreich bei Mischungen metallischer Komponenten in den Legierungen beobachtet worden, doch finden wir analoge Verhältnisse auch bei Mischungen mancher Mineralien, z. B. beim Kali- und Natronsalpeter, dem Natrium- und Magnesiummetasilikat¹⁾ u. a. m.

1) Untersucht von Kultascheff. Ztschr. f. anorg. Chem., 35 (1903), 200. Dementsprechend existiert auch in der Natur kein alkalihaltiger Magnesiapyroxen.

Die Methode der Bestimmung solcher Schmelzpunktlinien ist im Prinzip außerordentlich einfach. Kühlt man eine geschmolzene Masse ab, so tritt, wenn dieselbe einheitlich erstarrt, ein Konstantwerden der Temperatur derselben während der Dauer der Kristallisation ein und erst, wenn alles erstarrt ist, findet weitere Abkühlung statt. Die Abkühlungskurve, die den Verlauf der Abkühlung von der Zeit zum Ausdruck bringt, erhält die Form der Fig. 36.

Erstarrt die Schmelze in einem Intervall, so wird die Temperatur im Augenblicke der beginnenden Erstarrung nicht konstant, sondern fällt nur langsamer ab; wenn aber der eutektische Punkt erreicht ist, das System also invariant geworden ist, muß die Temperatur konstant bleiben und fällt erst wieder ab, wenn alles erstarrt ist. Die Abkühlungskurve solcher Schmelzen besteht daher aus einem steil abfallenden Teil *AB* der Fig. 37, der der Abkühlung der Schmelze entspricht, einem sanft abfallenden Teil *BC*, der dem Erstarrungsintervall, also der Ausscheidung einer der Komponenten entspricht, dem wagrechten Teil *CD*, der der Erstarrung der eutektischen Mischung und einem weiter steil abfallenden *DE*, der der Abkühlung der vollständig erstarrten Schmelze entspricht. *B* ist der Schmelzpunkt der betrachteten Mischung, *C* der Schmelzpunkt des Eutektikums.

Je näher die ursprüngliche Zusammensetzung dem Eutektikum ist, um so größer wird der Teil *CD*, um so kleiner der Teil *BC* ausfallen. Haben wir schließlich eine Zusammensetzung der Schmelze, die gleich ist derjenigen des Eutektikums, so fehlt der Teil *BC* ganz,

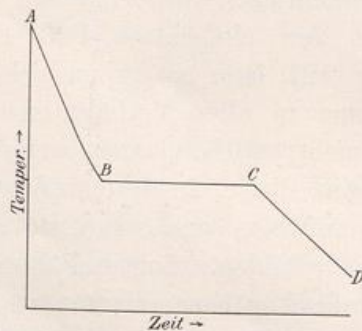


Fig. 36.

Abkühlungskurve einer einheitlich kristallisierenden Schmelze.
 Punkt *B* = Beginn der Kristallisation
 „ *C* = Ende der Kristallisation

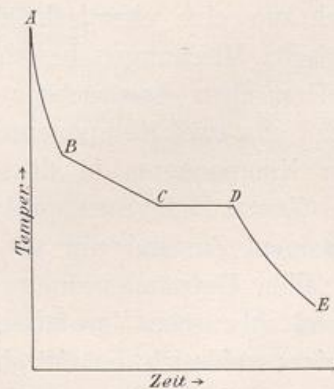


Fig. 37.

Abkühlungskurve einer binären Schmelze.
 Punkt *B* = Beginn der Kristallisation
 „ *C* = Beginn der Abscheidung des Eutektikums
 „ *D* = Ende der Kristallisation

die gesamte Schmelze erstarrt bei einer einzigen Temperatur. Indem man eine große Reihe solcher Messungen für eine Anzahl Schmelzen mit wechselnder Zusammensetzung ausführt, erhält man das Erstarrungsdiagramm. Zur Temperaturmessung bedient man sich am besten elektrischer Thermometer, sog. Thermoelemente, die die Temperatur der Umgebung rascher annehmen und bis zu wesentlich höheren Temperaturen reichen als Quecksilberthermometer.

Sehr lehrreich und gerade für Petrographen wichtig ist die Struktur solcher binärer Schmelzen. Wir wollen dieselbe daher an einem Beispiel aus der Metallographie besprechen¹⁾.

Bei einer binären Schmelze kann, wie wir oben gesehen haben, neben dem Eutektikum, das sich durch seine innig gemischte feinkörnige Struktur bemerkbar macht, stets nur eine der beiden Komponenten auftreten. Diese eine ist meist in großen deutlich ausgebildeten Kristallen sichtbar. Ferner müssen wir beachten, daß stets das Eutektikum später, die Kristalle der reinen Stoffe zuerst abgeschieden worden sind; es muß sich also das Eutektikum der Form der Kristalle gewissermaßen fügen. Die Kristalle des zuerst abgeschiedenen Stoffes sind, wie der Petrograph es nennt, idiomorph.

Die Figuren 38—40 zeigen uns drei Legierungen aus Zink und Cadmium. Und zwar stellt die Fig. 38 das Eutektikum der beiden Metalle dar. Die Legierung Fig. 39 ist cadmiumreicher, man erkennt in derselben libellenförmige Kristalle von Cadmium im Eutektikum eingelagert. Die Legierung Fig. 40 ist zinkreicher. Große Zinkkristalle sind im Eutektikum eingelagert. Die Figuren 41—43 zeigen uns drei verschiedene Legierungen aus Kupfer und Silber. Fig. 41 ist das Eutektikum, Fig. 42 eine silberreiche Legierung; große weiße Kristalle des Silbers sind im Eutektikum eingelagert. Fig. 43 ist eine kupferreiche Legierung, dunkle Kupferkristalle sind im Eutektikum sichtbar. Es ist nun eine ganz einfache Aufgabe, zu entscheiden, welche der Komponenten sich zuerst aus der Schmelze ausscheiden muß. Hat beispielsweise die Schmelze die Zusammensetzung x der Fig. 35, so wird sich beim Abkühlen zuerst der Stoff A abscheiden, hat sie die Zusammensetzung y , so wird sich zuerst B abscheiden.

1) Um die Struktur einer metallischen Schmelze sichtbar zu machen, stellt man an derselben zunächst durch Schleifen und Polieren eine ebene spiegelnde Fläche her, die man dann durch rasches Anfeuchten mit einer passenden Säure und Abspülen der letzteren ätzt. Man betrachtet unter dem Mikroskop in auffallendem Licht.

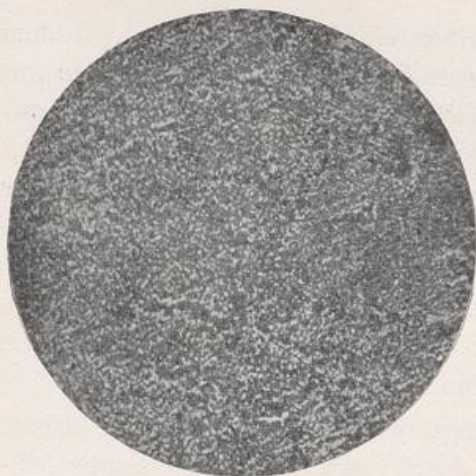


Fig. 38.

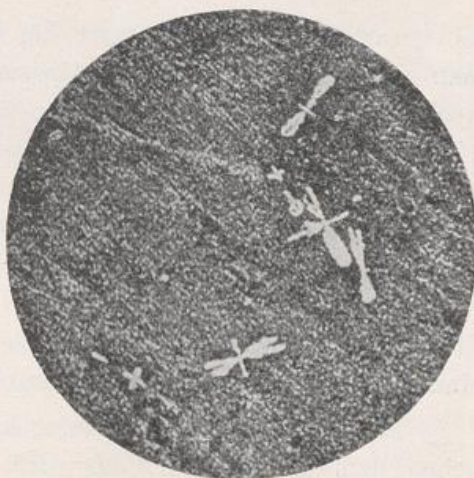


Fig. 39.



Fig. 40.



Fig. 41.



Fig. 42.



Fig. 43.

Fig. 38—40. Legierungen aus Cadmium und Zink nach Schenck. Phys. Chemie der Metalle. Halle a. S. 1909. — Fig. 41—43. Legierungen aus Silber und Kupfer nach B. Roozeboom: Die heterogenen Gleichgewichte 21. Braunschweig 1904.

Die Kristallisationsfolge ist daher, wie leicht einzusehen ist, keine direkte Funktion des Schmelzpunktes (oder irgendwelcher anderer Eigenschaften der Komponenten), wie man früher vielfach annahm, derart, daß stets der schwerst schmelzende Teil sich zuerst ausscheidet, das ist eine Erkenntnis, die bereits von Bunsen¹⁾ klar ausgesprochen worden ist, wohl aber eine Funktion der Zusammensetzung und des Schmelzpunktes.

Theoretisch ist die Kristallisationsfolge natürlich nur von Zusammensetzung und Lage des Eutektikums abhängig. Das Eutektikum wird aber im allgemeinen mehr auf der Seite desjenigen Stoffes liegen, der den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt²⁾.

(Fig. 44.)

Sehr schöne Beispiele hierfür liefern auch die Arbeiten von I. H. L. Vogt²⁾, der die Schmelzpunktlinien einer Anzahl von binären Mineralkombinationen bestimmte. Ich

führe hier nur vier davon an (Fig. 45):

Stoffpaare	Smp.	Lage des Eutektikums
Åkermanit	1175°	60 %
Diopsid	1225°	40
Melilith	1150°	65 %
Anorthit	1532°	35

1) Zeitschr. d. deutschen Geol. Ges. (1861) XIII, 61.

2) Vogt, Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt. 27 (1908), S. 113.

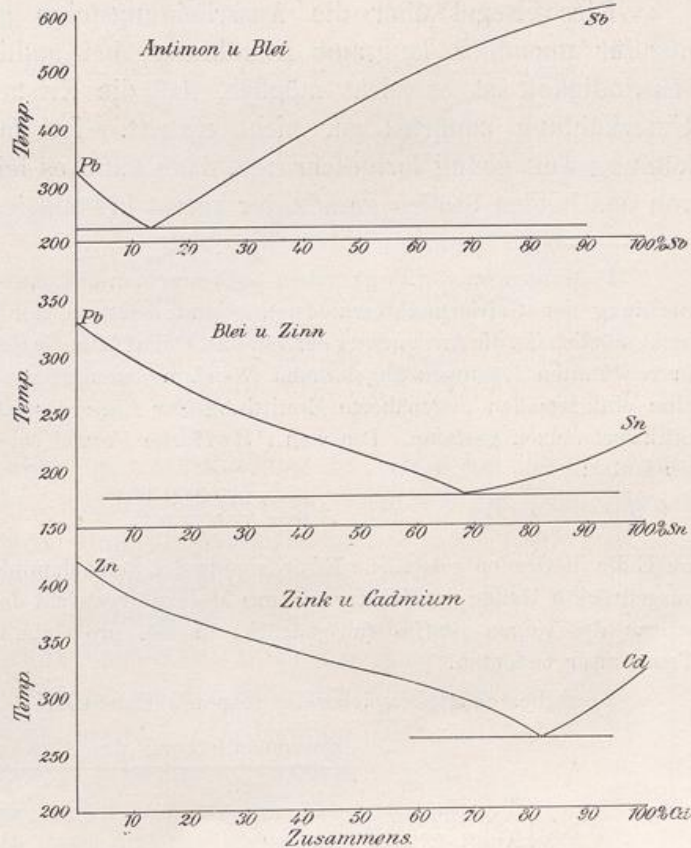


Fig. 44.

Nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys. Chem., Tabellen, 3. Aufl.

Stoffpaare	Smp.	Lage des Eutektikums
Diopsid	1225°	68 %
Olivin	1400°	32
Melilith	1150°	74 %
Olivin	1400°	26

Man sieht deutlich, daß das Eutektikum stets reicher an der leichter schmelzbaren Komponente ist¹⁾.

Diese Regel über die Ausscheidungsfolge gilt natürlich streng nur für unendlich langsame Abkühlung; bei endlicher Abkühlungsgeschwindigkeit ist es leicht möglich, daß die Kristallisation infolge von Unterkühlung zunächst gar nicht eintritt. Ist dann einmal die Abkühlung weit genug fortgeschritten, dann kann es leicht vorkommen, daß von den beiden Stoffen gerade der zuerst kristallisiert, der bei genügend

1) Messungen von Vogt haben auch ergeben, daß, wenn auch eine genaue Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung und demnach der Lage des Eutektikums nicht möglich ist, die Anwendung der von van t'Hoff für die Gefrierpunktserniedrigung in verdünnten Lösungen abgeleiteten Gleichung wenigstens in den meisten Fällen eine einigermaßen angenäherte Ermittlung der Lage des Eutektikums bei binären Silikatschmelzen gestattet. Die van t'Hoffsche Formel sei deshalb hier angeführt, sie lautet:

$$E = \frac{m}{M} \cdot \frac{0.02 T^2}{q}$$

wo E die in Graden gemessene Erniedrigung des Schmelzpunktes, m die in Grammen ausgedrückte Menge des Zusatzes, M das Molekulargewicht desselben, q die Schmelzwärme des reinen Stoffes (ausgedrückt in cal. pro Gramm) und T die absolute Temperatur bedeuten.

Vogt berechnet beispielsweise folgende Eutektika

Stoffpaar	Zusammensetzung des Eutektikums	
	% gef.	% ber.
Äckermanit	60	59
Augit	40	41
Melilith	70	61
Anorthit	30	39
Diopsid	68	68
Olivin	32	32
Melilith	74	78
Olivin	26	22

Man muß sich aber hüten, aus diesen Berechnungen zu weitgehende Schlüsse zu ziehen und bedenken, daß es sich hier um Stoffe handelt, die erstens wenig verschiedene Schmelzpunkte, ähnliche Schmelzwärmen und ähnliche chemische Eigenschaften haben. Die Übereinstimmung bringt daher nur zum Ausdruck, daß die beiden Komponenten auf ihren Schmelzpunkt in einigermaßen gleicher Weise wirken.

Für chemisch heterogenere Stoffe wird sich zweifellos wesentlich schlechtere Übereinstimmung finden lassen.

langsamer Abkühlung nur im Eutektikum hätte auftreten können. So sehen wir vielfach, daß der Quarz in den Eruptivgesteinen als das letzte Glied der Kristallisationsfolge auftritt, obgleich er den höchsten Schmelzpunkt hat und in manchen dieser Eruptivgesteine bis zu 30% freier unverbundener Kieselsäure existiert.

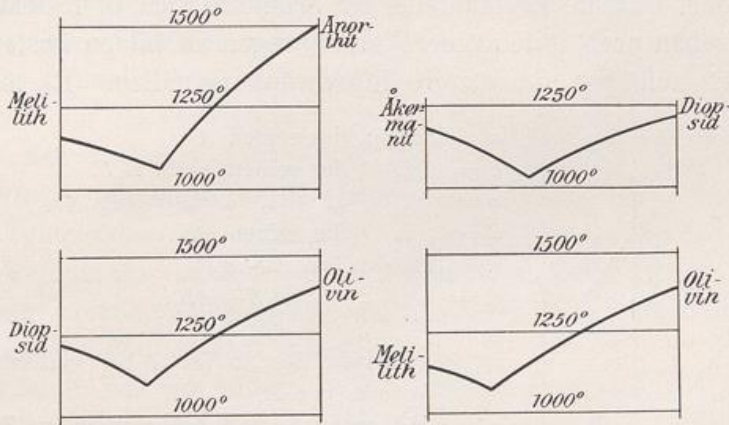


Fig. 45.

Wie sich im Falle von Unterkühlung die Stoffe bei der Ausscheidung verhalten werden, können wir ersehen, wenn wir die Schmelzlinien über den eutektischen Punkt hinausziehen, wie dies in Fig. 46 punktiert ausgeführt worden ist¹⁾. Die Figur wird hierdurch in 4 Felder geteilt, deren Bedeutung folgende ist: In Feld I ist alles flüssig, in Feld II ist die Schmelze am Stoff A übersättigt, in Feld III dagegen an Stoff B. In Feld IV schließlich herrscht gleichzeitige Übersättigung an A und B. Gelangen wir daher in dieses Feld, ohne daß vorherige Ausscheidung stattgefunden hätte, so kann hier sowohl A als auch B zuerst sich abscheiden.

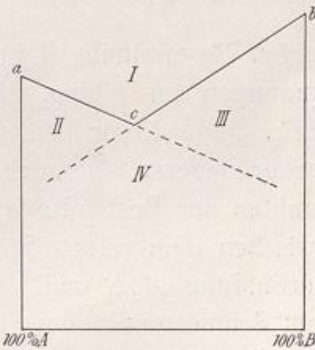


Fig. 46.

Je weiter die Zusammensetzung von der eutektischen entfernt ist, um so größer muß, wie man sieht, die Unterkühlung sein, damit die Abscheidungsfolge der theoretisch aus Schmelzpunkt und Zusammensetzung zu erwartenden entgegengesetzt ist. Das häufige Zutreffen der Rosenbuschschen Regel²⁾ über die Ausscheidungsfolge ist zweifellos

1) Meyerhoffer, Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge. Zeitschr. für Krist., 36 (1902).

2) Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, S. 40—41.

darauf zurückzuführen, daß vielfach die saureren Gesteine und zumal die reine Kieselsäure besonders schwer kristallisieren und sich leicht weitgehend unterkühlen lassen¹⁾.

Kehren wir jetzt zurück zu unserer schematischen Betrachtung:

Wir hatten bisher nur den einfachsten Fall ins Auge gefaßt, nämlich den, daß die Bestandteile der Schmelze sich in festem Zustand weder mischen noch miteinander Verbindungen zu bilden imstande sind. Lassen wir zunächst die letztere Einschränkung fallen. Es mögen die

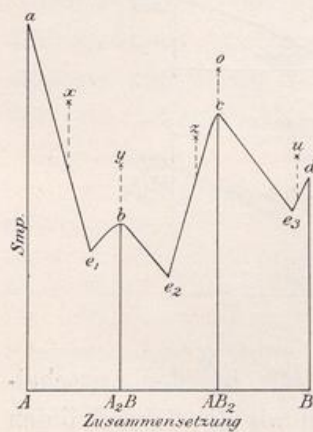


Fig. 47.

- a = Schmp. des reinen A .
- b = „ der reinen Verb. A_2B .
- c = „ „ „ „ AB_2 .
- d = „ des reinen B .
- e_1 = Eutektikum $A + A_2B$.
- e_2 = „ „ $A_2B + AB_2$.
- e_3 = „ „ $AB_2 + B$.
- ae_1 = Schmp. des Stoffes A bei wachsendem Zusatz von B .
- e_1b = Schmp. von A_2B bei wachsendem Zus. von A .
- be_2 = Schmp. von A_2B bei wachsendem Zus. von B .
- ce_2 = Schmp. von AB_2 bei wachsendem Zus. von A .
- ce_3 = Schmp. von AB_2 bei wachsendem Zus. von B .
- de_3 = Schmp. von B bei wachsendem Zus. von A .

beiden Bestandteile A und B imstande sein, miteinander mehrere Verbindungen zu bilden, also z. B. die beiden Verbindungen A_2B und AB_2 . Jede dieser beiden Verbindungen muß, wenn sie sich nicht etwa vorher zersetzt, einen Schmelzpunkt haben dessen Höhe von den Schmelzpunkten der Bestandteile unabhängig ist. (Punkt b und c der Fig. 47.) Zwischen dem reinen Stoff A und der Verbindung A_2B , zwischen der Verbindung A_2B und der Verbindung AB_2 und zwischen dieser und dem Schmelzpunkt des reinen Stoffes B muß je ein Eutektikum liegen. Die Kurve der Schmelzpunkte erhält so eine zickzackförmige Gestalt.

In sieben Fällen wird die Schmelze in einem einzigen Punkte erstarren, nämlich wenn sie die Zusammensetzung 1. (reines A), 2. (Eutektikum $A + A_2B$), 3. (reines A_2B), 4. Eutekt. $A_2B + AB_2$), 5. (reines AB_2), 6. (Eutekt. $AB_2 + B$) und 7. (reines B) besitzt. Durch Aufnahme der Schmelzpunktskurven können wir also ermitteln, ob zwei Stoffe Verbindungen einzugehen imstande sind und in welchem Verhältnis die Komponenten in diesen Verbindungen stehen. Dies ist gleichfalls viel-

1) Doelter, Über die Silikatschmelzlösungen. Zentralbl. für Mineral. 1905, 144. — Vogt, Die Silikatschmelzlösungen, I, S. 159; II, S. 221.

fach bei Legierungen geschehen und hat zu der Erkenntnis geführt, daß zahlreiche Metalle imstande sind, in den verschiedensten Verhältnissen Verbindungen einzugehen.

Haben wir eine Schmelze, deren Zusammensetzung durch den Punkt x dargestellt wird, so kristallisiert aus derselben bei abnehmender Temperatur zunächst der Stoff A , dann bei konstanter Temperatur im Punkte e_1 ein eutektisches Gemisch von A und der Verbindung A_2B . Aus einer Schmelze von der Zusammensetzung y wird bei konstanter Temperatur nur die Verbindung A_2B kristallisieren. Aus einer Schmelze z scheidet sich zunächst reines AB_2 bei abnehmender Temperatur und im Punkte e_2 ein eutektisches Gemisch von A_2B und AB_2 bei konstanter Temperatur aus. Schmelze o ergibt beim Abkühlen bei konstanter Temperatur reines AB_2 , Schmelze u zunächst bei fallender Temperatur reines B und sodann bei konstanter Temperatur ein eutektisches Gemisch von B und AB_2 .

Es kann, wie wir hieraus sehen, bei einem System von zwei Komponenten bei einer isobaren Abkühlung im Endprodukt stets nur einer der möglichen reinen Stoffe oder Verbindungen neben dem Eutektikum auftreten, niemals mehrere zugleich.

Die oben dargelegte Fig. 47 hat zur Annahme, daß von allen möglichen Verbindungen jede auch in reinem Zustand erhalten werden kann und einen echten Schmelzpunkt besitzt. Das ist ein durchaus nicht zwingendes Postulat, weil ja sehr leicht eine Zersetzung eintreten kann, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist. Beispiele dieser Art sind dem Chemiker außerordentlich geläufig. Besonders zahlreich finden wir dieselben bei den Hydraten, d. i. den Verbindungen mit Wasser, mit denen wir uns noch eingehend zu befassen haben werden. So konnten wir z. B. das Thiosulfat eine Verbindung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit 5 Molekülen Wasser, wie in der ersten Vorlesung gezeigt wurde, unzersetzt schmelzen; es besitzt, wie wir sagen, einen echten Schmelzpunkt, während dies z. B. beim Glaubersalz einer Verbindung von Natriumsulfat mit 10 Molekülen Wasser nicht möglich ist. Das Glaubersalz zersetzt sich weit unter seinem Schmelzpunkt in Wasser und wasserfreies Salz. Analoge Fälle sind die Dissoziationen der Metallsulfide, der Erdalkal karbonate, zahlreicher Hydroxyde, Sulfate und Nitrate unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Verbindungen.

In solchen Fällen wird die Kurve der einen Verbindung von der Schmelzpunktskurve der anderen bzw. von der Kurve der reinen Substanz geschnitten, bevor ihr Schmelzpunkt erreicht ist. Es soll z. B. die Verbindung von der Zusammensetzung A_2B der Fig. 48 sich

zersetzen, bevor sie in reinem Zustande im Punkte b geschmolzen werden kann und zwar soll bei dieser Zersetzung die Verbindung AB_2 neben A entstehen. (Es soll sich also ein Vorgang nach der chemischen Formel $2A_2B = AB_2 + 3A$ vollziehen.) Der Schmelzpunkt der Verbindung AB_2 sei c .

Die stabilen Schmelzpunkte eines Systems der betrachteten Art werden durch die ausgezogenen Schmelzpunktlinien ae_1zce_3d angegeben. In 6 Punkten dieser Linie kristallisiert das System bei einer einzigen Temperatur und zwar im Punkte a reiner Stoff A , im Punkte e_1 das Eutekt. $A + A_2B$, in c die reine Verbindung AB_2 , in e_3 das Eutekt. $AB_2 + B$ und in d der reine Stoff B , der Punkt z ist der Zersetzungspunkt (weniger gut vielfach Umwandlungspunkt genannt), also gleichfalls ein invarianter Punkt, in welchem nebeneinander festes A_2B , festes AB_2 und Schmelze bestehen können. Haben wir nun eine Schmelze von der Zusammensetzung y , so würde zuerst AB_2 auskristallisieren und Schmelzpunkt und Zusammensetzung sich längs der Linie cz bis zum Punkte z fortsetzen. Im Punkt z tritt A_2B auf, die Schmelze wird reicher an A , AB_2 , wird daher instabil und es muß bei konstanter Temperatur in A_2B übergehen; ist dieser Übergang erfolgt, so ändert sich Temperatur und Zusammensetzung weiter längs der Linie ze_1 . Hätte die Schmelze die Zusammensetzung x und wir kühlen dieselbe ab, so könnten gleichzeitig A_2B und AB_2 auftreten, aber nur in verschwindender Menge, denn es würde dadurch die Schmelze reicher an A als dem Punkte z entspricht, so daß das zuerst gebildete AB_2 wieder unbeständig wird und in A_2B übergehen muß. Die Kristallisation erfolgt nun längs der Linie ze_1 bis im Punkte e_1 das Eutektikum $A_2B + A$ kristallisiert.

Die Punkte b und e_2 sind gleichfalls invariante, aber labile Punkte. Sie sind jedoch unter Umständen infolge von Überschreitung realisierbar. b ist der labile Schmelzpunkt der reinen Verbindung A_2B , e_2 der labile eutektische Punkt $A_2B + AB_2$.

Die oben beschriebenen Erscheinungen sind die Grundlage der thermischen Analyse. Unterstützt durch mikroskopische Beobachtungen gelingt es, lediglich aus der Schmelzpunktskurve die Existenz aller derjenigen Verbindungen zu erfahren, die 2 Komponenten zu bilden imstande sind. Wie wichtig diese Tatsache, namentlich für die Mineralsynthese ist, dürfte ohne weiteres klar sein; auch sind bereits viele erfolgreiche Versuche unternommen worden, dieselbe hierfür nutzbar zu machen.

Als Beispiel wollen wir das jüngst von den Amerikanern L. Day¹⁾ und seinen Mitarbeitern untersuchte System aus den beiden Komponenten Kalk und Kieselsäure betrachten.

Das Resultat dieser Untersuchungen stellt fest, daß nur zwei Verbindungen zwischen Kalk und Kieselsäure existieren, nämlich die Verbindung Ca_2SiO_4 , das Orthosilikat, eine Verbindung, die in reinem Zustand in der Natur nicht vorkommt, wohl aber in isomorpher Mischung mit dem entsprechenden Magnesiumsalz als Monticellit. Der Schmelzpunkt dieses Orthosilikates liegt bei ca. 2100°. Eine

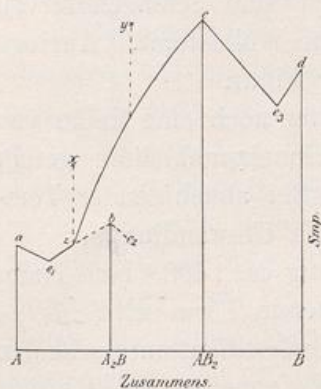


Fig. 48.

Bedeutung der Punkte $a, e_1, b, e_2, c, e_3, d$ ist die gleiche wie in Fig. 47, jedoch ist hier b ein instabiler Schmelzpunkt und ebenso e_2 ein instabiler eutektischer Punkt.

Die Zustände der punktierten Kurve zbe_2 sind nur durch Überschreitung realisierbar.

z = Zersetzungspunkt nach der Formel $2A_2B = AB_2 + 3A$.

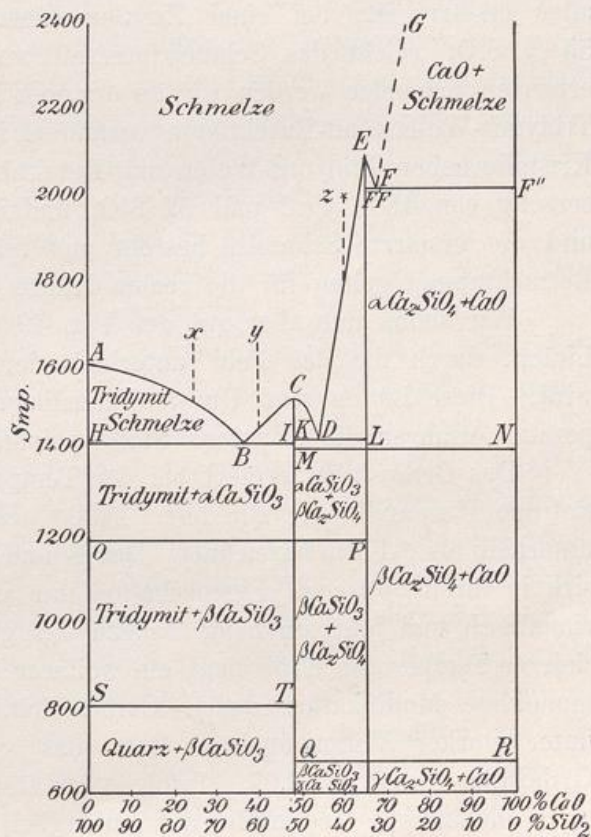


Fig. 49.

Schmelzpunktsdiagramm des Systems Kieselsäure-Kalziumoxyd.

zweite Verbindung von Kalziumoxyd und Kieselsäure ist das Metasilikat in der Natur als Wollastonit bekannt, mit einem Schmelzpunkt von ca. 1500°. Zwischen dem reinen Kalziumoxyd und dem Orthosilikat befindet sich ein Eutektikum bei ca. 2000°, zwischen Ortho- und Metasilikat ein solches von 1400° und zwischen Metasilikat und dem Tridymit, der bei 1600° schmilzt, ein Eutektikum bei gleichfalls etwa 1400°.

1) Tscherm. Mitteil. (1907), XXVI, S. 169.

Es gibt also die Linie *ABCDEFGF* der Fig. 49 die Schmelzpunktlinien sämtlicher möglichen Mischungen von Kieselsäure und Kalk an. Die 3 Linien *HBI*, *KDL*, *F'FF''* sind die sog. eutektischen Linien. Diese geben also die Temperaturgrenzen an, bis zu denen in jedem speziellen Fall das Schmelzintervall reicht.

Bei einer Zusammensetzung von 17% Kalk und 83% Kieselsäure reicht z. B. das Schmelzintervall von 1550 bis 1420°, worauf alles erstarrt ist; bei einer Zusammensetzung von 45% CaO und 55% SiO₂ reicht das Schmelzintervall von 1500—1420°. In der erstarrten Schmelze werden wir im ersteren Fall Tridymitkristalle neben Tridymit-Wollastonit-Eutektikum vorfinden, im zweiten Fall Wollastonit-Kristalle neben Tridymit-Wollastonit-Eutektikum. Bei einer Zusammensetzung von 48% CaO und 52 SiO₂ finden wir kein Schmelzintervall und die erstarrte Schmelze besteht aus reinem Wollastonit. Analoge Betrachtungen gelten für die rechte Hälfte der Figur.

Wir sehen nun aber auf der Fig. 49 weiter noch eine Reihe von Linien, durch die das Feld unterhalb der Schmelzpunktlinie geteilt wird. Diese Linien sind Umwandlungslinien. Bei abnehmender Temperatur erfahren die einzelnen Stoffe polymorphe Umwandlungen:

Das Orthosilikat erfährt bei der Temperatur ca. 1400° eine enantiotrope Umwandlung. Die über 1400° bestehende Form wird als α -, unterhalb als β -Form bezeichnet. Das α - und β -Orthosilikat unterscheiden sich in ihren optischen Eigenschaften nur wenig voneinander, sie sind rhombisch und besitzen beide nahezu das gleiche spez. Gew. 3,27. Bei tieferer Temperatur 675° liegt ein weiterer Umwandlungspunkt in eine monokline Modifikation das γ -Orthosilikat. Die Umwandlung findet unter starker Volumzunahme statt, das spez. Gew. des monoklinen Orthosilikates ist ca. 2,97. Infolge der starken Volumänderung findet ein vollständiges Zerrieseln der anfänglich gebildeten Kristalle statt. Man erhält so bei gewöhnlicher Temperatur stets nur ein ziemlich feines Pulver des Orthosilikates und da dieses sich als in Wasser nicht übermäßig schwer löslich erweist, so kann hierin die Erklärung dafür gefunden werden, daß das betreffende Silikat sich in der Natur nicht vorfindet.

Das Metasilikat besitzt 2 im Verhältnis der Enantiotropie stehende Modifikationen, das α -Silikat oder den Pseudo-Wollastonit, der von Bourgeois¹⁾ entdeckt worden ist; dieser geht bei Temperaturen unterhalb 800° in den gewöhnlichen Wollastonit, das β -Silikat über.

1) Bull. Soc. min. 1882, p. 13.

Während aber bei den Orthosilikaten die Umwandlungen sich verhältnismäßig leicht vollzogen, so erweist sich die Umwandlung des Pseudowollastonits in den gewöhnlichen Wollastonit als außerordentlich träge. Selbst tagelanges Erhitzen in einer Stahlbombe in Berührung mit Wasser auf Temperaturen unweit des Umwandlungspunktes brachten keine Veränderungen hervor. Dagegen erfolgte die Umwandlung ohne Schwierigkeiten, wenn CaO oder SiO₂ in geringem Überschuß vorhanden sind. In der Natur findet sich der Wollastonit meist nur als metamorphes Mineral, da voraussichtlich die Zusammensetzung der tellurischen Magmen sein Auftreten in den Eruptivgesteinen ausschließt. Dagegen findet er sich bisweilen in den Schlacken der Hochöfen. Auch in einigen vulkanischen Auswürflingen ist Wollastonit angetroffen worden. Pseudowollastonit ist in der Natur nicht bekannt.

Betrachten wir nun noch einmal an drei Beispielen, was wir beobachten werden, wenn wir verschiedene Schmelzen von Kieselsäure und Kalk abkühlen. Es seien die Schmelzen x , y , z gewählt.

Der Punkt x liege bei 25% CaO. Bei ca. 1510° beobachten wir eine verzögerte Abkühlung der Schmelze, da Tridymit zu kristallisieren beginnt. Diese Verzögerung hält an, bis die Schmelze die Zusammensetzung 37% CaO erreicht hat und die Temperatur 1420° geworden ist (Punkt B). Hier beobachten wir ein Halten der Abkühlung, indem die eutektische Mischung von Tridymit und Pseudo-Wollastonit kristallisiert. Bei 1190° werden wir, falls Überschreitungen ausgeschlossen sind, ein Halten beobachten, indem der Pseudo-Wollastonit sich in Wollastonit umwandelt und bei 800° ein abermaliges Halten, indem sich der Tridymit in Quarz umwandelt.

Bei der Zusammensetzung y , 40% CaO, beobachten wir eine erste Verzögerung bei 1450°, indem Pseudo-Wollastonit sich ausscheidet und ein ausgesprochenes Halten bei 1420°, wo das Eutektikum Pseudowollastonit-Tridymit ausfällt. Die Umwandlungspunkte sind die gleichen wie beim vorhergehenden Fall. Bei einer Zusammensetzung z schließlich (60% CaO) würden wir eine Verzögerung bei 1800° erfahren, indem sich α -Orthosilikat ausscheidet, ein Halten bei 1430°, indem das Eutektikum zwischen dem Ortho- und Metasilikat kristallisiert (Punkt D), bei 1400° ein abermaliges Halten, indem das α -Orthosilikat in das β -Orthosilikat übergeht, desgleichen eine Verzögerung bei 1190°, indem der Pseudo-Wollastonit in Wollastonit übergeht und schließlich ein Halten bei 670°, indem das β -Orthosilikat in das γ -Orthosilikat sich umwandelt.

Weitere Untersuchungen binärer Systeme derselben Art sind z. B. die von Shepherd u. Rankin¹⁾ ausgeführten Messungen über die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$. In dem ersteren dieser drei Systeme konnte das Auftreten einer einzigen Verbindung mit echtem Schmelzpunkt gefunden werden Al_2SiO_5 , die in der Natur als Sillimanit vorkommt. Die beiden anderen Modifikationen des Al_2SiO_5 Andalusit und Disthen erwiesen sich als unbeständig, sie gehen beim Erhitzen irreversibel in Sillimanit über. Das System $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$ wies 4 Verbindungen der Komponenten auf und zwar $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $5\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, von denen die erstere und die letztere sich unterhalb ihres Schmelzpunktes zersetzen. Das dritte System gab eine dem natürlichen Spinell entsprechende Verbindung $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Wir haben hier an einigen Beispielen betrachtet, welcher Art die Vorgänge sind, die wir beobachten können, wenn eine Schmelze aus 2 Komponenten beliebiger Zusammensetzung bei konstant gehaltenem Druck erstarrt. Dies sind natürlich außerordentlich einfache Verhältnisse, wie sie in der Natur kaum jemals angetroffen werden dürften, und wir werden uns daher in der nächsten Vorlesung den Bedingungen, wie sie in der Natur herrschen, noch um einen weiteren Schritt zu nähern suchen.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem., 68, 370 ff. (1910).

VI. Vorlesung.

Einfluß des Druckes auf Systeme aus zwei Komponenten, deren Ausscheidungsfolge und Ausscheidungsform.

Literatur.

- Roozeboom: Heterogene Gleichgewichte. II¹, 1904, 423—432.
J. H. L. Vogt, Silikatschmelzlösungen. II, 1904.

Wir haben bisher die Vorgänge betrachtet, die sich abspielen können, wenn eine aus 2 Komponenten bestehende Schmelze sich bei konstantem Druck abkühlt.

Abgesehen von der Einfachheit der Zusammensetzung, dürften solche Systeme auch dadurch bei der Naturbetrachtung nur beschränkte Dienste leisten, daß bei dem Festwerden von Gesteinen die Vorgänge nicht immer isobar verlaufen sein dürften, sondern neben der Temperaturabnahme auch Druckänderungen einhergegangen sind. Vor allen Dingen aber finden wir natürlich vielfach Gesteine vor, die nach ihrer Entstehung unter andere Druckverhältnisse gelangt sind als diejenigen, bei denen sie sich gebildet haben. Und es ist unsere Aufgabe, uns darüber zu unterrichten, wie etwaige Druckänderungen auf die Erscheinungsform eines Gesteines wirken können¹⁾.

Den großen Einfluß des Druckes auf das Auftreten oder Nichtauftreten einzelner Mineralien, z. B. des Tridymits, haben wir ja schon bei den einkomponentigen Systemen erörtert. Damals konnten wir unsere Betrachtungen an Figuren in der Ebene ausführen, das ist jetzt nicht mehr möglich, wo wir außer der Temperatur und dem Druck

1) Diese Frage ist bereits von Bunsen erörtert worden: Pogg. Ann. 81, 562 (1850).

auch noch über die Konzentration disponieren wollen. Wir wählen daher das räumliche Modell. Konkrete, genauer untersuchte Beispiele, die neben dem Einfluß der Temperatur auch denjenigen des Druckes bei mehrkomponentigen Systemen berücksichtigen, sind, soviel mir bewußt, bisher nicht bekannt geworden, und so wollen wir uns an ein vollständig fingiertes Beispiel halten. Es stelle das Modell Fig. 50, das in Fig. 50a nochmals skizziert abgebildet ist, die Verhältnisse dar. Wir wählen sie zunächst möglichst einfach. Es sollen zwischen den beiden Komponenten keinerlei Verbindungen bestehen, weder bei höheren noch bei niederen Drucken. Die vordere Seite des Modells



Fig. 50.
Modell für die Änderung der Lage des Eutektikums durch Druck.

AEEDC stellt die Verhältnisse bei niederen Drucken dar, *A* und *B* sind die Schmelzpunkte der beiden reinen Stoffe, *E* der eutektische Punkt. Die Rückfläche deutet die Verhältnisse bei höheren Drucken an, der Schmelzpunkt von *A* möge nur wenig, der Schmelzpunkt von *B* relativ stark mit dem Druck ansteigen zu *A'* und *B'*. Dadurch verschiebt sich naturgemäß auch die Lage des Eutektikums, sie möge *E'* heißen. Die Linie *AA'* verbindet daher sämtliche Schmelzpunkte von *A* bei den verschiedenen Drucken,

die Linie *BB'* diejenigen von *B*, die Linie *EE'* die eutektischen Punkte, während die Flächen *AA'E'E* und *BB'E'E* die Grenzen bedeuten, bei denen Magmen verschiedener Zusammensetzung bei verschiedenen Drucken zu kristallisieren beginnen werden.

Wir denken uns nun zunächst folgendes: Bei einem sehr hohen Drucke, der der Rückfläche des Modells entsprechen soll, beginnt ein Magma von der Zusammensetzung *x'* sich abzukühlen. Die Abkühlung erfolge zunächst isobar, d. h. bei konstantem Druck. Es scheiden sich dann im Punkte *F* Kristalle von *B* aus, die allmählich weiter wachsen, bis *E'* erreicht ist, worauf sich das Eutektikum *A* und *B* als inniges Gemenge ausscheidet, bis alles fest ist. Die Temperatur sinke weiter bis zu einem niedrigen Punkt *z'* und dann erfolge Druckentlastung, Linie *z'z*. Wir haben dann bei gewöhnlichem Druck ein Gestein von der Zusammensetzung *z*, in welchem Kristalle von *B* eingelagert

in einem Eutektikum von $A+B$ vorliegen. Einen Grund, sich irgendwie zu verändern, hat dieses Gestein nicht, wenn keine äußeren Einflüsse an dasselbe herantreten, wie z. B. Wiedererwärmung, lösende Agentien etc., denn die Stoffe A und B sind ja nebeneinander beständig.

Träte nun aber das Gegenteil ein, das Magma geriete zuerst, solange es noch flüssig ist, an Stellen geringeren Druckes und kühle sich dann ab, was wir durch die Linie $x'xz$ andeuten, so bleibt zu-

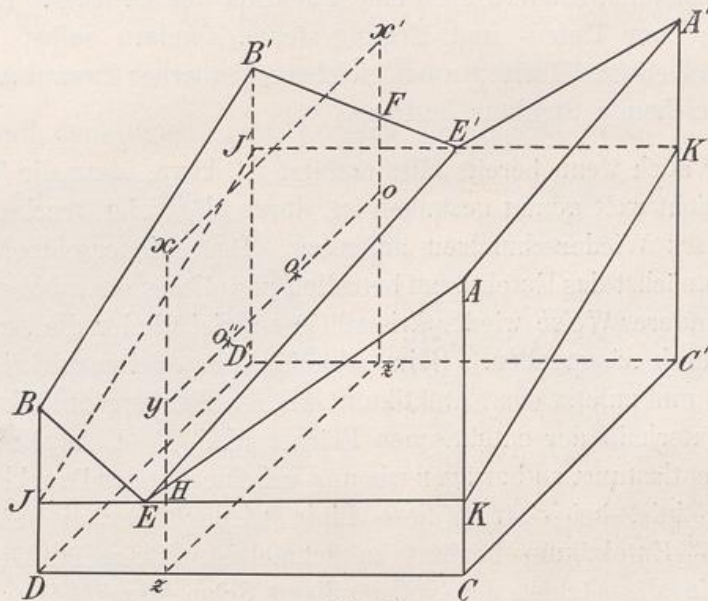


Fig. 50a.

- B = Schmelzpunkt des reinen B bei Atmosphärendruck.
- A = " " " " " " " "
- E = Eutekt. Punkt bei Atmosphärendruck. " "
- B' = Schmelzpunkt des reinen B bei hohem Druck.
- A' = " " " " " " " "
- E' = Eutekt. Punkt bei hohem Druck. " "
- EE' = Eutekt. Linie.

- Fläche $BEE'B'$ = Fläche, die die Schmelzpunkte von B bei wechselnder Zusammensetzung und wechselndem Druck andeutet.
- " $AEE'A'$ = Fläche, die die Schmelzpunkte von A bei wechselnder Zusammensetzung und wechselndem Druck andeutet.
- " $JKK'J'$ = Eutekt. Fläche.
- Unterhalb der eutekt. Fläche ist alles fest.
- Oberhalb $EKK'E'$ sind Kristalle von A mit Schmelze in Gleichgewicht.
- " $EJJ'E'$ " " B " " " " "
- " der Flächen $BEE'B'$ und $AEE'A'$ ist alles flüssig. "

nächst alles flüssig, bis die Abkühlungskurve den Punkt H schneidet. Sie sehen, daß derselbe auf der Erstarrungskurve von A liegt. Es werden also jetzt zunächst Kristalle von A sich aus der Schmelze abscheiden und wachsen, bis schließlich in E das Eutektikum von A und B kristallisiert. Das so erhaltene Gestein wird daher nach vollständiger

Abkühlung eine ganz andere Struktur zeigen, als das vorher besprochene, obgleich es aus genau der gleichen Schmelze durch die gleichen Operationen erhalten worden ist, nur daß dieselben in umgekehrter Reihenfolge vollzogen wurden.

Wir können aus diesem einfachen Beispiel viel lernen. Die Kristallisationsfolge ist nicht nur eine Funktion von Schmelzpunkt und Zusammensetzung, sondern auch eine Funktion des Druckes. Es können daher nicht nur Tiefen- und Ergußgesteine, sondern selbst Tiefengesteine verschiedener Horizonte bei gleicher chemischer Zusammensetzung leicht abweichende Struktur besitzen.

Aber auch wenn bereits alles erstarrt ist, kann, wenn die Temperatur noch nicht weit genug gesunken ist, durch plötzliche Druckentlastung ein teilweises Wiederschmelzen auftreten. Das Wiederschmelzen wird natürlich zunächst das Eutektikum betreffen und dieses dann bei normalem Druck in anderer Weise wieder kristallisieren. Sei wieder die Zusammensetzung durch x' gegeben. Beim Abkühlen unter Druck kristallisiert zunächst B und zuletzt das Eutektikum AB , die Temperatur sinkt bis zum Punkt o unterhalb der eutektischen Fläche, $KK'JJ'$. Erfolgt nun plötzlich Druckentlastung, so bewegen wir uns auf einer zu der Drucklinie DD' parallelen Linie, bei o' tritt diese Linie wieder über die eutektische Fläche, das Eutektikum beginnt zu schmelzen. Beim Punkte o'' tritt die Linie in das Gebiet der vollständigen Schmelzung. Hier müßten also auch die Kristalle von B schmelzen. Wenn aber die Druckabnahme genügend rasch verläuft oder gleichzeitig mit derselben eine Temperaturabnahme einhergeht, so braucht diese Schmelzung nicht notwendig vollständig zu sein, sie kann sich auf eine Abrundung der Kanten beschränken, und nun beginnt die Schmelze von neuem zu kristallisieren, indem sie sich längs der Linie yHz abkühlt; es wird sich zuerst A in Kristallen dann ein Eutektikum von A und B abscheiden. Das resultierende Gestein würde dann Kristalle von B mit abgerundeten Kanten, daneben Kristalle von A und zuletzt ein Eutektikum von A und B enthalten oder der wiedergeschmolzene Teil würde infolge rascher Abkühlung glasig erstarren, wir hätten dann einen Kristall mit abgerundeten Kanten in einer glasigen Grundmasse. Solche abgerundete Kanten, die durch ein partielles Wiederschmelzen bewirkt sind, finden sich häufig an natürlichen Gesteinen, und zwar, wie zu erwarten, an solchen Gesteinen, bei denen eine plötzliche Druckentlastung stattgefunden hat, bei den Ergußgesteinen. So zeigen sich in Quarzporphyren und Vitrophyren häufig große stark korrodierte Quarze und

Olivine in feinkristallinischer oder glasiger Grundmasse (siehe Figur 51 und 52).

Es soll natürlich keineswegs behauptet werden, daß die Druckänderung die einzige Ursache dafür ist, daß bereits ausgeschiedene Mineralien nachträglich korrodiert werden. Wir werden vielmehr noch eine andere Ursache in den nächsten Stunden kennen lernen.

Es darf nicht verkannt werden, daß die Figuren 49 u. 50 stark extreme Verhältnisse zur Darstellung bringen. Im allgemeinen wird für die verschiedenen Silikatgesteine der Wert $\frac{dt}{dp}$ (Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck) relativ wenig verschieden sein.



Fig. 51²⁾.

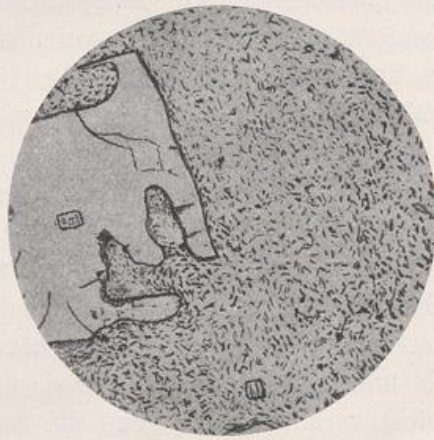


Fig. 52³⁾.

Roozeboom¹⁾ berechnet für 2 Stoffe mit den Schmp. 1000 und 1200° unter einer Annahme von $\frac{dt}{dp} = 0.03^\circ$ und 0.02° und einer parallelen Verschiebung der Schmelzpunktlinien eine Verlegung des Eutektikums um 10% für 10000 Atmosphären (d. i. ca. 35 km Tiefe).

Vogt⁴⁾ hält diese Berechnung für wesentlich zu hoch, da die Zahlen für $\frac{dt}{dp}$, die Messungen von Barus entstammen, wesentlich zu hoch gegriffen sein sollen.

1) Roozeboom, siehe das eingangs zitierte Werk.

2) Korrodiertes Olivin in Basaltglas. Phot. nach Rinne, Praktische Gesteinkunde, S. 70.

3) Korrodiertes Quarz neben Feldspat in mikrolithenreicher Glasbasis (Vitrophyr.). Nach Rosenbusch, Elemente der Gesteinlehre, S. 60.

4) Vogt, Tscherm. Mitt. 27, S. 105 ff.

Andererseits ist zu bemerken, daß die Voraussetzung, daß die Schmelzpunktlinien einander parallel bleiben, sowie daß dieselben Gerade sind, sicher nicht zutreffend ist, und so könnten selbst bei wesentlich kleineren Werten von $\frac{dt}{dp}$ immerhin noch recht bedeutende Verschiebungen zu erwarten sein. Ein wesentlicher Einfluß des Drucks, namentlich aber plötzlicher Druckänderungen während der Kristallisation auf die Ausscheidungsfolge dürfte daher keinesfalls so unwahrscheinlich sein, wie Vogt annimmt.

Das, was wir bei dem einfachsten System aus 2 Komponenten festgestellt haben, daß nämlich die Ausscheidungsfolge und die Struktur des entstehenden Gesteines nicht nur von den dynamischen Einflüssen, sondern auch von deren Aufeinanderfolge abhängig ist, das wird sich in noch viel stärkerem Maße bei den komplizierteren Systemen bewahrheiten, bei denen also außer dem Eutektikum auch noch Verbindungen auftreten können.

Fast selbstverständlich aber ist es, daß manche Verbindungen, die bei hohen Drucken für sich existenzfähig sind, bei tieferen Drucken unterhalb ihres Schmelzpunktes zerfallen werden und umgekehrt. Ob eine Verbindung bei zunehmendem Druck beständiger oder weniger beständig werden wird, das hängt allein von den Volumverhältnissen ab und läßt sich auf Grund unserer Regel von Actio und Reactio leicht voraussagen. Wenn die Summe der Volumina der beiden Komponenten geringer ist als dasjenige der entstehenden Verbindung, so wird der Druck die Zersetzung befördern und umgekehrt. In solchen Fällen kann es natürlich häufig vorkommen, daß die bei höheren Drucken entstandene Verbindung bei der Druckentlastung zerfällt oder daß bei derselben neue Verbindungen entstehen. So finden wir überaus häufig in gedrückten Gesteinen durch den Druck hervorgerufene Umwandlungen, sog. Dynamometamorphosen. Solchen Dynamometamorphosen verdanken bekanntlich die kristallinen Schiefer ihre mineralische Eigenart (näheres hierüber später).

Der Begriff der Lösung.

Literatur.

Rothmund, „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung“. Bd. VIII von Bredigs Handb. d. angewandten phys. Chemie.

Wir haben bisher bei unseren Betrachtungen noch eine Reihe von Einschränkungen gemacht, die wir jetzt der Reihe nach fallen lassen

können. Wir hatten zunächst die Voraussetzung gemacht, daß die Schmelze eine einzige Phase darstellt, daß dieselbe homogen ist, mit anderen Worten: daß sie aus lauter Bestandteilen besteht, die einander in Lösung halten, und andererseits hatten wir angenommen, daß die sich ausscheidenden festen Stoffe sich gegenseitig nicht mischen, daß jeder derselben eine getrennte Phase darstellt. Beide Voraussetzungen sind keineswegs notwendig und treffen in zahlreichen Fällen nicht zu.

Um die Verhältnisse übersehen zu können, müssen wir den Begriff der Lösung einführen. Landläufig pflegt man bei einer Lösung zwischen einem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff zu unterscheiden. Dies ist eine durchaus nicht notwendige Klassifizierung; ein Unterschied prinzipieller Art zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff besteht nicht. Wein und Wasser mischen sich in allen Verhältnissen; stellen wir eine Reihe von Mischungen her, beginnend mit reinem Wein und endigend mit reinem Wasser, so ist durchaus nicht festzustellen, was gelöster Stoff und was Lösungsmittel sein soll, dennoch handelt es sich in dem angeführten Beispiel um eine wahre Lösung.

Die physikalische Chemie kennt nur eine gegenseitige Löslichkeit. Haben wir eine Lösung von A in B , so liegt auch gleichzeitig eine Lösung von B in A vor. Bei Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten ist man besonders leicht geneigt, erstere als Gelöstes, letztere als Lösungsmittel anzusehen, doch besteht auch hier keinerlei prinzipielle Notwendigkeit dazu. Mit dem gleichen Recht können wir solche als die Lösungen von Flüssigkeit, z. B. Wasser in geschmolzenem Salz, betrachten. Eine Lösung von Salz in Wasser können wir als eine gemischte Schmelze von Eis und Salz ansehen. Diese Schmelze zeigt genau das gleiche Verhalten, wie z. B. die Schmelze von zwei Metallen. Umgekehrt können wir jede Schmelze mehrerer Komponenten als eine Lösung ansehen, bei der es uns zunächst vollkommen freisteht, was wir als Lösungsmittel, was als gelösten Stoff betrachten wollen. Sie bildet einen tiefsten Punkt, den eutektischen Schmelzpunkt, der bei wäßrigen Lösungen kryohydratischer Punkt genannt wird, bei dem Eis und Salz in festem Zustande nebeneinander im Gleichgewicht neben der Schmelze bestehen.

Ein vollständiges System Wasser-Salz ist z. B. am Silbernitrat untersucht worden ¹⁾ (Fig. 53); der Schmelzpunkt des reinen Silbernitrat A wird durch sukzessiven Zusatz von Wasser stetig erniedrigt bis zum kryohydratischen Punkt C , und ebenso wird der Schmelzpunkt

¹⁾ Etard, Ann. chim. phys. 1894 [7] 2, 254.

des reinen Wassers *B* durch Silbernitrat bis zu diesem Punkte erniedrigt. Es ist wie man aus diesem Beispiel leicht sehen kann nicht festzustellen, von welcher Zusammensetzung ab man etwa das Wasser und von welcher ab das Silbernitrat als Lösungsmittel ansehen soll. Es sind also die wäßrigen Lösungen als Schmelzen, alle gemischten Schmelzen als Lösungen aufzufassen und jede Komponente ist in denselben gleichberechtigt.

Um nun jede Unklarheit darüber von vornherein auszuschließen, was vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus als Lösung anzusehen ist, wollen wir eine Definition des Begriffes vorausgehen lassen:

Eine Lösung ist ein im Gleichgewicht befindliches System aus mehreren Komponenten, die miteinander nur eine Phase bilden (Unterschied von den Gemischen, Suspensionen, kolloiden Lösungen) und die innerhalb gewisser Grenzen in jedem beliebigen Verhältnis in diesem System enthalten sein können (Unterschied von chemischen Verbindungen).

Nach dieser Definition können wir also gasförmige, flüssige und feste Lösungen unterscheiden. Danach ist es prinzipiell unrichtig,

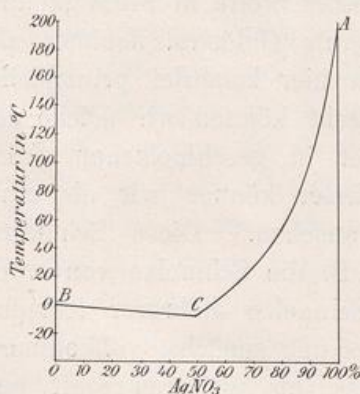


Fig. 53.

System: Silbernitrat-Wasser.

A = Schmp. d. reinen Silbernitrats.

B = " " " " Wassers.

C = Kryohydrat. Punkt.

von der Lösung eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit oder von der Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit zu sprechen. Die Lösungskomponenten haben in der Lösung diejenige Zustandsform, die das Lösungsprodukt besitzt. In einer Lösung von Kochsalz und Wasser sind die gleichberechtigten Lösungskomponenten (geschmolzenes) flüssiges Kochsalz und Wasser und das Lösungsprodukt ist eine flüssige Kochsalzwasserschmelze. In einer Lösung von Kohlensäure in Wasser sind flüssige Kohlensäure und flüssiges Wasser die Lösungskomponenten, da das Lösungsprodukt flüssig ist.

Wenn aber auch dieses vom prinzipiellen Standpunkt aus die einzig mögliche Unterscheidung ist, so bestehen doch eine Anzahl praktischer Unterschiede zwischen Lösungen, die sich unter Bedingungen befinden, unter denen beide Komponenten für sich den gleichen oder einen verschiedenen Aggregatzustand besitzen. So sind beispielsweise

gasförmige Lösungen so lange als Lösungen in allen Verhältnissen beständig, als sie sich unter Bedingungen befinden, unter denen auch die einzelnen Komponenten für sich gasförmig sind; es sind dagegen solche gasförmige Systeme, bei denen die eine Komponente für sich allein nicht gasförmig wäre, nicht in allen Verhältnissen verträglich. Eine gasförmige Lösung von Luft und Wasserdampf unter Atmosphärendruck und unterhalb 100° ist nur bis zu einem gewissen Betrag von Wasserdampf beständig, oberhalb dieses Betrages wird sie an Wasserdampf übersättigt und es scheidet sich flüssiges Wasser aus.

Ganz analog sind Gemische von Flüssigkeiten bisweilen in allen Verhältnissen der Komponenten beständig, nicht aber Gemische von Salzen und Flüssigkeiten bei Temperaturen, die unterhalb der Schmelztemperatur des betreffenden Salzes liegen. In solchen Fällen scheidet sich oberhalb einer bestimmten Sättigungskonzentration festes Salz aus.

Wenn wir unter fest, wie wir dies ja stets tun wollen, kristallinisch fest verstehen, so ist diese Tatsache auch durchaus erklärlich. Denn zwischen dem kristallinen und dem flüssigen Zustand bestehen bekanntlich keine allmählichen Übergänge. Wir können uns daher auch keine kontinuierliche Mischungsreihe zwischen einem kristallinen Stoff und einer Flüssigkeit denken. An irgend einer Stelle muß ein Hiatus auftreten. Anders liegen die Dinge, wenn die eine Komponente amorph fest, die andere flüssig ist, dann sind Übergänge, dann sind kontinuierliche Mischungen in allen Verhältnissen durchaus möglich.

Wir können unsere Betrachtungen dahin zusammenfassen, daß für den Fall, daß die Lösungskomponenten unter den vorliegenden Bedingungen für sich allein in einer anderen Zustandsform beständig sind, als das Lösungsprodukt, eine Lösung nur innerhalb gewisser Grenzen möglich ist, im anderen Fall dagegen eine Lösung in allen Verhältnissen möglich ist. Notwendig ist eine solche natürlich auch unter diesen Umständen nicht. So lösen sich wohl sämtliche Gase in allen Verhältnissen, nicht aber sämtliche Flüssigkeiten, und bei den festen Stoffen ist Lösung in allen Verhältnissen selten.

Wir wollen hier zunächst die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten näher betrachten. Wie wir eben sahen, vermögen sich zahlreiche Flüssigkeiten in allen Verhältnissen zu mischen, andere dagegen nur in beschränktem Maße. Alkohol und Wasser sind ein Beispiel der ersten Art, Wasser und Äther ein solches der zweiten Art. Bringen wir Wasser und Äther in zirka gleichen Mengen zusammen, so läßt uns eine scharfe Grenzschicht sofort erkennen, daß diese beiden Stoffe zwei Phasen bilden. Es sind aber nun Wasser und Äther ineinander

keineswegs ganz unlöslich. Trenne ich die beiden Phasen durch einen Scheidetrichter, so ergibt uns die untere eine richtige homogene wasserreiche Wasser-Ätherlösung, wie man sich leicht durch den Geruch überzeugen kann. Die obere Schicht erweist sich gleichfalls als eine richtige homogene ätherreiche Äther-Wasserlösung, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man das Gemisch abkühlt. Hierbei scheidet sich weiteres Wasser aus.

Das letztere Beispiel zeigt uns auch einen Zusammenhang zwischen der gegenseitigen Löslichkeit der Flüssigkeiten und der Temperatur. In den meisten Fällen nimmt bei Flüssigkeitspaaren die gegenseitige Löslichkeit zu mit steigender Temperatur. Durch unbegrenzte Steigerung der Temperatur könnten wir daher jedes solches Flüssigkeitspaar zu einem in allen Verhältnissen mischbaren machen und durch unbegrenzte Erniedrigung zu einem begrenzt mischbaren gestalten. Tatsächlich sind wir mit Temperatursteigerung und -erniedrigung an zwei oft recht nahe beieinander liegende Grenzen gebunden, den Siedepunkt und den Gefrierpunkt. Immerhin sind nicht wenige Flüssigkeitspaare bekannt geworden, die bei gewöhnlicher Temperatur in beschränkten Verhältnissen mischbar sind und die bei Temperatursteigerung unterhalb ihres Siedepunktes vollkommen mischbar werden. Um nur ein Beispiel von vielen zu erwähnen, nenne ich Phenol und Wasser.

Tabelle IV ¹⁾.

Temperatur	Prozente Phenol in	
	der wäßrigen	der phenolreichen Schicht
20°	8,5	72,2
30°	8,7	69,9
40°	9,7	66,8
50°	12,0	62,7
55°	14,2	60,0
60°	17,5	56,2
65°	22,7	49,9
68,4°	36,1	36,1

Oberhalb der Temperatur 68,4° sind daher Phenol und Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Man bezeichnet diese Temperatur auch als die kritische Lösungstemperatur des betreffenden Flüssigkeitspaares.

Tragen wir in einem Diagramm auf der Abszisse, wie wir dies bisher stets getan haben, in der einen Richtung die Prozente A, also

1) Nach Findlay, Phasenlehre, S. 61.

z. B. Phenol, in der anderen Richtung die Procente B, also in unserem Falle Wasser, auf und nach obenhin die Temperaturen. In diesem Diagramm stellen die beiden Punkte auf der Abszissenachse a und b eine bei der betreffenden Temperatur gesättigte Wasser-Phenol- und eine gesättigte Phenol-Wasserlösung dar. Erhöhen wir die Temperatur, so steigt beiderseits die Löslichkeit. Die entsprechenden Punkte a' , a'' , a''' usw. und b' , b'' , b''' usw., die den Temperaturen t' , t'' , t''' usw. zugehören, rücken also immer näher zusammen, bis sie sich schließlich in kritischen Punkte A berühren. In diesem Punkte wird die Mischbarkeit vollkommen (vgl. Fig. 54). Verbinden wir alle Punkte a und alle Punkte b , so erhalten wir eine Linie, die das Gebiet der wahren Lösungen, der einphasigen Gebilde von den zweiphasigen trennt. Kühlen wir daher eine Lösung, die beispielsweise die Zusammensetzung x besitzen soll, ab, so bleibt sie zunächst homogen, bis sie den Punkt a''' erreicht. In diesem Augenblick scheidet sich eine zweite Lösung aus, deren Zusammensetzung dem Punkt b''' entspricht. Bei weiterer Abkühlung wird die Masse dauernd heterogen sein, und zwar werden die beiden Phasen den durch die a - resp. b -Punkte gegebenen Zusammensetzungen entsprechen. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß die Trennung sich räumlich nach Maßgabe der spezifischen Gewichte vollziehen wird, d. h. daß die schwerere Lösung unten, die spezifisch leichtere sich oben befinden wird.

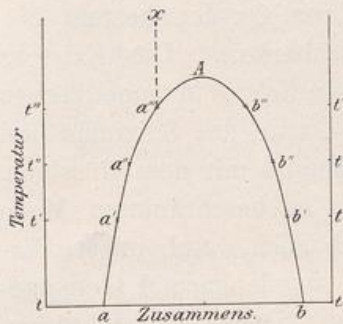


Fig. 54.

Das von der Linie $a A b$ eingeschlossene Gebiet ist das Gebiet heterogener, das außerhalb derselben liegende das Gebiet homogener Zustände.

Lösung unten, die spezifisch leichtere sich oben befinden wird.

Über den Einfluß des Druckes auf den Grad der Mischbarkeit ist es leicht, etwas vorauszusagen. Wenn die Lösung unter Volumkontraktion stattfindet, so muß Druck die gegenseitige Löslichkeit erhöhen, im gegenteiligen Fall muß die Löslichkeit durch den Druck verringert werden. Allgemein hat die Erfahrung gelehrt, daß die Lösung, wenn ein Nebenhergehen chemischer Vorgänge ausgeschlossen ist, ohne wesentliche Volumänderung erfolgt, doch dürfte Bildung chemischer Verbindungen zwischen den Lösungskomponenten nicht selten sein (z. B. Hydratbildung in wäßriger Lösung).

Über die Fähigkeit der Stoffe, sich in allen Verhältnissen zu mischen in Abhängigkeit von ihren chemischen Eigenschaften, ist nicht viel Sicheres bekannt. Im allgemeinen scheinen Flüssigkeiten ähnlicher chemischer Konstitutionen leichter sich in allen Verhältnissen zu mischen

als solche, die relativ unähnlich sind. So mischen sich z. B. Wasser HOH und Alkohol HOC_2H_5 in allen Verhältnissen, ebenso Alkohol HOC_2H_5 und Äther $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, desgleichen z. B. alle Alkohole untereinander, keineswegs aber alle Alkohole mit Wasser; bereits der Amylalkohol ist in Wasser nur wenig löslich. Das Benzol löst die meisten Benzolderivate und die niederen Kohlenwasserstoffe u. a. m. Aber bestimmte Regeln sind hierfür durchaus nicht gegeben. Wir kennen zahlreiche Fälle, wo Stoffe recht heterogener chemischer Beschaffenheit sich in allen Verhältnissen mischen, und andere Fälle, wo chemisch recht ähnliche Stoffe geringe Mischbarkeit zeigen. Für die Metalle hat man im allgemeinen vollständige Mischbarkeit in flüssigem Zustand festgestellt, doch sind auch hier Ausnahmen bekannt (Beispiel: Blei + Zink, Zink + Wismut). Zwischen Metallen und ihren Oxyden besteht bisweilen vollständige, meist nur partielle Mischbarkeit. Die Existenz einer oxydreichen Erdkruste auf einem vermutlich rein metallischen flüssigen Kern läßt uns voraussehen, daß die Oxyde des Siliziums und vieler anderer in der Erdkruste befindlicher Metalle mit dem flüssigen, größtenteils aus Eisen bestehenden Kern nur in beschränktem Maße mischbar sind. Eine Annahme, die bekanntlich auch durch unsere Erfahrungen an den Hochöfen bestätigt wird, in denen auf dem geschmolzenen Eisen eine gleichfalls geschmolzene Decke von Schlacken schwimmt. Die Abscheidung der Schlacke erfolgt also bereits im flüssigen Zustande.

Über die gegenseitige Mischbarkeit der verschiedenen gesteinsbildenden Oxyde und Silikate in flüssigem Zustand ist zuverlässiges experimentelles Material bisher nicht erbracht worden. Es erscheint wohl möglich, daß hier Mischbarkeit in allen Verhältnissen vorliegt, doch ist auch das Gegenteil nicht ausgeschlossen. Die petrographischen Beobachtungen in der Natur scheinen allerdings der ersteren Annahme recht zu geben¹⁾. Auf jeden Fall müßten experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung auch auf den Einfluß des Druckes Rücksicht nehmen.

1) Siehe hierüber z. B. J. H. L. Vogt, Silikatschmelzlösungen II, 200.

VII. Vorlesung.

Die festen Lösungen.

Literatur.

- Bruni, „Über feste Lösungen“, Stuttgart 1901.
van t'Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 323.
B. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 385 u. 413.
J. H. L. Vogt, Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt. 24 (1905), S. 437 ff.
Derselbe, Silikatschmelzlösungen I u. II.
Bodländer, N. Jahrb. f. Min. Beil. B. 12, 52 (1899).

Wir haben in der letzten Vorlesung die Erscheinung der gegenseitigen Löslichkeit bei flüssigen Systemen skizziert. Die Lösungsfähigkeit ist nun aber keineswegs auf den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand beschränkt, das Lösungsprodukt kann auch fest sein. So wollen wir denn jetzt noch die letzte Einschränkung, die wir bei unseren Erstarrungsschemata gemacht haben, fallen lassen, nämlich die, daß sich die entstehenden festen Produkte praktisch nicht mischen sollen.

Unsere Definition des Begriffes Lösung sagt uns sofort, welche Arten fester Gebilde mehrerer Komponenten wir als Lösungen werden ansehen müssen. Zweifellos gehören hierher nicht die sog. Doppelsalze, denn hier bilden die Komponenten zwar eine einzige Phase, sie vermögen sich aber nur in ganz bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen zu vereinigen; ebensowenig können wir die verschiedenen Gesteine zu den festen Lösungen rechnen, denn in diesen kann man meist schon mit bloßem Auge, sicher aber mit dem Mikroskop die einzelnen Phasen deutlich unterscheiden. Wohl aber fügen sich beispielsweise die isomorphen Mischkristalle vorzüglich unserer Definition, sie können sich innerhalb bestimmter Grenzen in beliebigem Verhältnis mischen und bilden dabei stets eine einzige Phase¹⁾. Der Begriff der

1) Gläser zu den festen Lösungen zu rechnen, ist prinzipiell unrichtig. Die Gläser sind lediglich Flüssigkeiten großer innerer Reibung, gemischte Gläser dementsprechend flüssige Lösungen.

festen Lösung wurde von van t'Hoff in die Wissenschaft eingeführt und ist zunächst gerade auf solche isomorphe Mischkristalle bezogen worden. So vermögen sich beispielsweise die verschiedenen Alaune, die Sulfate der zweiwertigen Metalle Zink, Eisen, Mangan und andere in allen Verhältnissen zu mischen. Aber auch nichtisomorphe Stoffe vermögen feste Lösungen zu bilden. So löst sich beispielsweise Kohlenstoff in Eisen und anderen Metallen in recht beträchtlichen Mengen.

Daß die Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, bei der Mineralbildung von größter Wichtigkeit ist, das ersehen wir leicht, wenn wir die Tabellen der Mineralien betrachten. Da begegnen wir zahlreichen Fällen, in denen ein Element in wechselnden Verhältnissen durch ein anderes vertreten werden kann. Viele Vorkommen werden dadurch erst existenzfähig, daß sie partiell mit anderen Vorkommen gemischt, auftreten, so beispielsweise das bereits erwähnte rhombische Orthosilikat des Kalziums, welches in reinem Zustand in der Natur niemals vorkommt, wohl aber in fester Lösung mit dem Orthosilikat des Magnesiums als Monticellit.

Um die mannigfaltigen Erscheinungen der partiellen und vollständigen Mischkristallbildung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus beurteilen und klassifizieren zu können, wollen wir jetzt versuchen, uns eine möglichst umfassende Theorie der festen Lösungen zu konstruieren.

An den in der letzten Stunde entwickelten Auschauungen, daß ein Stoff im Lösungsprodukt diejenige Zustandsform besitzt, die das Lösungsprodukt selbst hat, wollen wir unbedingt festhalten. Während aber die Zustandsformen flüssig und gasförmig durchaus definiert sind und es nur je eine Art flüssiger und gasförmiger Zustandsformen gibt, so muß die Zahl der festen Zustandsformen als sehr groß betrachtet werden. Wir hatten ja gesehen, daß der Übergang im Schmelzpunkt dem Umwandlungspunkt vollständig analog ist, es handelt sich eben in beiden Fällen um analoge Änderungen der Zustandsform. Im wesentlichen können wir die festen Zustandsformen in 32 Hauptgruppen einteilen, die den 32 Symmetrieklassen entsprechen. Jede dieser Symmetrieklassen läßt sich aber sicherlich noch je nach den Achsenverhältnissen in zahlreiche Untergruppen teilen und jede derselben ist als vollständige selbständige Zustandsform anzusehen und für jede derselben gilt das Gesetz der Phasenregel, daß sie für einen gegebenen Stoff nur bei ganz bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen stabil ist.

Nun wissen wir, daß alle bekannten Stoffe, soweit wir dies überhaupt ermitteln können, unter bestimmten Bedingungen sämtlich in der gasförmigen, flüssigen und einer Reihe fester Zustandsformen existieren

können, und es scheint eine natürliche Folgerung hieraus, anzunehmen, daß sämtliche Stoffe in sämtlichen Zustandsformen möglich sind, und wenn wir dieselben nicht sämtlich realisieren können, so liegt das nur daran, daß wir einerseits nicht die experimentellen Mittel haben, um die notwendigen Temperatur- resp. Druckbedingungen herzustellen, und daß andererseits die Existenzgebiete der meisten dieser Formen jenseits des Schmelzpunktes, also in nicht realisierbaren Gebieten liegen. Es scheint mir diese Folgerung ebenso sicher, wie die Möglichkeit eines Kohlenstoffdampfes oder einer Kohlenstoffschmelze, deren Existenz gleichfalls niemals hat experimentell bewiesen werden können.

Es könnte also nach unserer Annahme jeder Stoff in allen 32 Klassen kristallisieren und jede dieser Modifikationen hätte ein bestimmtes Existenzgebiet. Bei Stoffen mit sehr hohen Schmelzpunkten, deren feste Gebiete wir daher über große Strecken verfolgen können, haben wir im allgemeinen bereits das Auftreten einer ziemlich großen Anzahl von Zustandsformen kennen gelernt. Die anderen möglichen Zustandsformen werden einfach dadurch unrealisierbar, daß, wie oben erläutert, die Substanz zuvor schmilzt (sich zersetzt oder verflüchtigt), stehen also im Verhältnis der Monotropie, und ihre Stabilitätsgebiete liegen vielleicht so weit über dem Schmelzpunkt, daß sie auch durch Überschreitungen nicht erreicht werden können, zumal da mit wachsender Temperatur Überschreitungserscheinungen immer seltener werden. Vielfach wird sich ein Teil dieser möglichen Zustandsformen durch Druckerhöhung erhalten lassen, wie das z. B. beim Wasser der Fall ist, bei dem Tammann¹⁾ durch Drucksteigerung außer der bekannten Eismodifikation noch drei andere entdecken konnte, von denen wir ja die eine hier ausführlich besprochen haben. Auch die Tatsache, daß die Reihenfolge, in welcher bei polymorphen Stoffen die einzelnen Aggregatzustände auftreten, nicht die gleiche ist, ist natürlich kein Widerspruch gegen unsere Annahme. Es können sich ja die Dampfdruckkurven sämtlicher Zustandsformen in allen beliebigen Winkeln untereinander und mit der Schmelzpunktskurve schneiden. Wir kennen ja auch zahlreiche Fälle, wo bei Atmosphärendruck der Siedepunkt eines Stoffes unter seinem Schmelzpunkt liegt. Beispiele hierfür sind das Arsen, der monokline Phosphor, die feste Kohlensäure und andere Stoffe, die, ohne zu schmelzen, sublimieren. Auch hier kann man in den meisten Fällen durch Drucksteigerung auch den flüssigen Zustand

1) Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. (1910) 72, 609.

realisieren. Nun wird aber, wie zuerst von Bellatti und Lussana¹⁾ gezeigt worden ist, der Umwandlungspunkt einer Substanz durch gelöste feste Stoffe ganz ebenso erniedrigt wie der Gefrierpunkt von Flüssigkeiten. Daher ist es möglich, daß feste Stoffe in Form von festen Lösungen mit einem anderen Stoff bei Temperaturen stabil werden, bei denen sie in reinem Zustande in der betreffenden Modifikation nicht stabil sind.

Zur Übersicht der hier möglichen Verhältnisse denken wir uns nun zwei Stoffe *A* und *B*, die beide bei einer beliebigen hohen Temperatur in der gleichen Symmetrieklasse stabil sind. Die entsprechende Modifikation wollen wir 1 nennen. Es sei nun *A* in dieser Modifikation 1 bei einer tieferen Temperatur *t*, bei der wir die Untersuchung ausgeführt denken wollen, noch stabil, während *B* bei dieser Temperatur

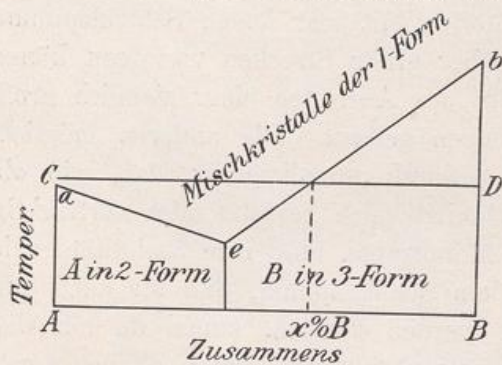


Fig. 55.

- Linie *CD* = Untersuchungstemperatur.
- a* = Umwandlungspunkt von *A*.
- b* = " " " *B*.
- e* = Tiefster Umwandlungspunkt.
- ae* = Umwandlungspunktskurve von *A* bei wachsenden Mengen von *B*.
- be* = Umwandlungspunktskurve von *B* bei wachsenden Mengen von *A*.

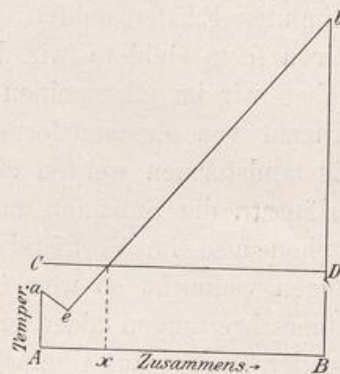


Fig. 56.

Bedeutung der Linien und Punkte wie in 55.

in einer anderen Modifikation, die wir 3 nennen wollen, stabil sein soll.

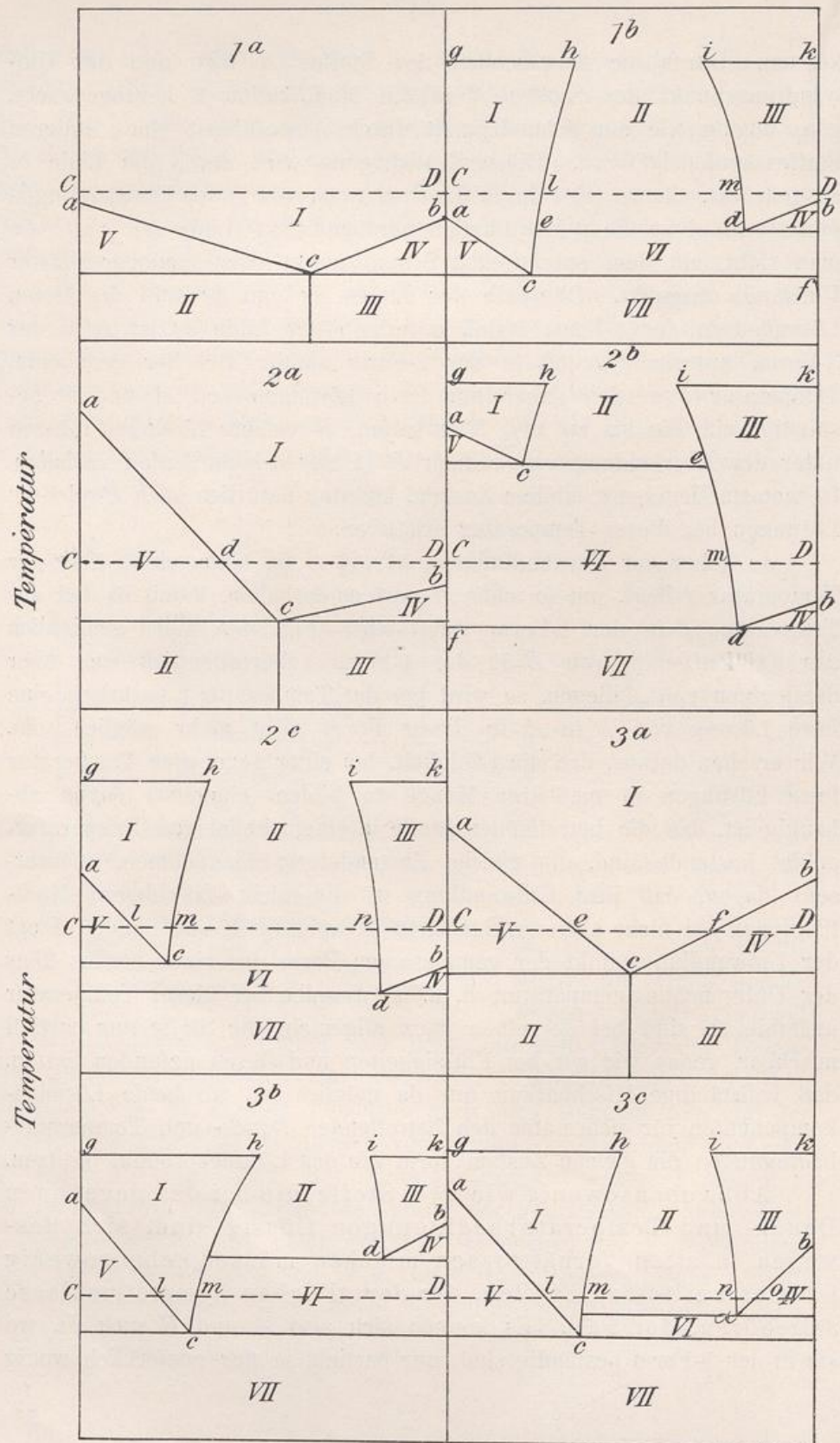
A soll sich dagegen bei einer beliebigen, unterhalb *t* liegenden Temperatur gleichfalls umwandeln, und zwar in eine Modifikation 2. In dem Diagramm Fig. 55, in dem wiederum nach oben Temperaturen, auf der Abszisse dagegen relative Mengen von *A* und *B* aufgetragen sind, soll die Linie *CD* die Linie der Untersuchungstemperatur *t* andeuten. Der Punkt *b* ist der Umwandlungspunkt der 1-Modifikation des reinen *B* in die 3-Modifikation. Der Punkt *a* ist ebenso der Umwandlungspunkt der 1-Modifikation von *A* in die 2-Modifikation. In der 1-Modifikation sollen *A* und *B* in allen Verhältnissen Mischkristalle bilden

1) Atti del R. Inst. Ven. (1891) 495.

können. Durch die Anwesenheit des Stoffes A wird nun der Umwandlungspunkt des Stoffes B in die Modifikation 3 herabgedrückt, ganz analog wie ein Schmelzpunkt durch Anwesenheit eines anderen Stoffes erniedrigt wird. Diese Erniedrigung wird durch die Linie be ausgedrückt, ebenso wird durch die Gegenwart von B der Umwandlungspunkt von A in die 2-Modifikation herabgedrückt (Linie ae). e ist, wie man sieht, ein dem eutektischen Schmelzpunkt ganz analoger tiefster Umwandlungspunkt. Oberhalb der Linien ae und be sind die festen Lösungen in der 1-Form stabil, unterhalb der Linie be ist B in der 3-Form, unterhalb ae A in der 2-Form stabil. Bei der gegebenen Temperatur t werden daher nur feste Lösungen von A und B beständig sein, die bis zu $x\%$ B enthalten. B -reichere Lösungen müssen unter der Abscheidung von reinem B in der 3-Modifikation zerfallen. In metastabilem bzw. labilem Zustand könnten natürlich auch B -reichere Lösungen bei dieser Temperatur existieren.

Je höher der Umwandlungspunkt von B im allgemeinen über der Temperatur t liegt, um so mehr A muß es enthalten, damit es bei der Temperatur t in der 1-Form stabil wird (Fig. 56). Wird schließlich das Existenzgebiet von B in der 1-Form außerordentlich weit über demjenigen von A liegen, so wird bei der Temperatur t praktisch eine feste Lösung von B in A in dieser Form nicht mehr möglich sein. Wir ersehen daraus, daß die Fähigkeit, bei einer gegebenen Temperatur feste Lösungen in meßbarer Menge zu bilden, einerseits davon abhängig ist, daß die betreffenden Stoffe in einem beliebigen Temperaturgebiet imstande sind, die gleiche Zustandsform anzunehmen, andererseits davon, daß ihre Umwandlung in die nicht mischbaren Modifikationen bei nicht allzuverschiedenen Temperaturen stattfindet. Liegt der Umwandlungspunkt der gemeinsamen Form des einen Stoffes über der Untersuchungstemperatur, d. h. ist dieselbe bei dieser Temperatur unstabil, so sind bei derselben ganz allgemein die Stoffe nur partiell mischbar, genau wie wir bei Flüssigkeiten und Gasen gefunden hatten, daß vollständige Mischbarkeit nur da möglich ist, wo beide Lösungskomponenten für sich unter den betreffenden Druck- und Temperaturbedingungen die gleiche Zustandsform wie das Lösungsprodukt besitzen.

Aber ebensowenig wie zwei Stoffe, die bei den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen flüssig sind, sich deswegen in allen Verhältnissen mischen müssen, ebensowenig ist dies bei festen Stoffen, die der gleichen Symmetrieklasse angehören, der Fall. Es können sich also A und B auch da, wo sie in der 1-Form beständig sind, nur partiell, ja nur unmerklich wenig



Zusammensetzung
Fig. 57.

mischen. Ferner ist es möglich, daß sowohl A als auch B bei der gegebenen Temperatur instabil sind, daß aber ihr Umwandlungseutektikum unter derselben liegt. Je nachdem können wir, von komplizierteren Möglichkeiten ganz abgesehen, die nachstehenden Fälle unterscheiden.

1. Der Umwandlungspunkt beider Mischungskomponenten liegt unterhalb der Beobachtungstemperatur:

a) Die gemeinsame Form der Stoffe zeigt vollständige Mischbarkeit.

b) Die gemeinsame Form der Stoffe zeigt nur partielle Mischbarkeit.

2. Der Umwandlungspunkt der einen Komponente A liegt über, der der anderen Komponente unter der Beobachtungstemperatur:

a) Die gemeinsame Form zeigt vollständige Mischbarkeit.

b) Die gemeinsame Form zeigt nur partielle Mischbarkeit, und die Löslichkeit von B in A ist so gering, daß der Umwandlungspunkt von A nicht unter die Beobachtungstemperatur erniedrigt werden kann.

c) Die gemeinsame Form zeigt partielle Mischbarkeit, die Löslichkeit von B in A ist aber so groß, daß dessen Umwandlungspunkt unter die Temperatur t erniedrigt wird.

3. Beide Umwandlungspunkte liegen über der Beobachtungstemperatur, der eutektische Umwandlungspunkt dagegen unter derselben:

a) Es besteht vollständige Mischbarkeit der gemeinsamen Form.

b) Es besteht partielle Mischbarkeit der gemeinsamen Form und nur der Umwandlungspunkt des einen Stoffes wird unter die Beobachtungstemperatur herabgedrückt.

c) Es besteht partielle Mischbarkeit, aber beide Umwandlungspunkte werden unter die Beobachtungstemperatur herabgedrückt.

Die einzelnen soeben genannten Fälle sind in der Fig. 57 skizziert.

Fall 1 a. Die Linie CD bedeutet hier, wie in allen folgenden Fällen, die Linie der Beobachtungstemperatur t . Die Umwandlungspunkte der gemeinsamen Form der beiden Komponenten A und B , a und b liegen, wie vorausgesetzt, unter dieser Temperatur, der eutektische Umwandlungspunkt c natürlich noch tiefer. In dem Feld I oberhalb der Linie acb ist Mischkristallbildung in allen Verhältnissen möglich. In diesem Feld liegt unsere Temperatur, folglich ist bei derselben Mischkristallbildung in allen Verhältnissen möglich. In den Feldern II und III , also bei tieferen Temperaturen können, nur A in der 2-Form bzw. B in der 3-Form unvermischt auftreten, in den Feldern IV und V reines B in der 3-Form resp. reines A in der 2-Form neben fester Lösung.

Fall 1b. Dieser Fall erscheint bereits ein wenig komplizierter. Die Linie CD sei wieder die Linie der Beobachtungstemperatur. Die Linien gh und ik bedeuten die Löslichkeit von B in A bzw. A in B bei einer beliebigen höheren Temperatur. Im Intervall hi können bei dieser Temperatur homogene Mischungen nicht existieren, sie zerfallen in heterogene Gemenge von gesättigten A - und B -Mischkristallen. Bei der Abkühlung verbreitert sich das heterogene Gebiet infolge der Abnahme der Löslichkeit (siehe vorige Vorlesung Fig. 54). Dies wird ausgedrückt durch die Linien he und id . Im Punkte l und m schneiden diese Linien die Linie der Beobachtungstemperatur. Es werden also bei der betreffenden Temperatur beständig sein: im Intervall Cl A -reiche Mischkristalle, im Intervall Dm B -reiche Mischkristalle und im Intervall lm heterogene Gemische dieser beiden. Bei tieferen Temperaturen wird folgendes eintreten: Der Umwandlungspunkt der 1-Modifikation von A in die 2-Modifikation wird durch die Anwesenheit des Stoffes B herabgedrückt von a bis c . Eine stärkere Erniedrigung kann nicht erfolgen, da nunmehr A an B gesättigt ist. Ganz analog wird der Umwandlungspunkt von B in die 3-Modifikation von b auf d erniedrigt. Die Bedeutung der Felder ist folgende: In Feld I und III sind A - bzw. B -reiche Mischkristalle stabil, in Feld II heterogene Gemenge dieser beiden. In Feld IV sind B -reiche, in Feld V A -reiche Mischkristalle neben reinem B in der 3-Modifikation bzw. reinem A in der 2-Modifikation stabil, in Feld VI nur noch B -reiche Mischkristalle neben reinem A in der 2-Modifikation und schließlich in Feld VII reines A in der 2- und reines B in der 3-Modifikation.

Da die Bedeutung der Felderteilung in den folgenden Figuren überall die gleiche bleibt, so können wir uns hier im wesentlichen auf Besprechung der bei der gegebenen Temperatur t herrschenden Verhältnisse beschränken.

Fall 2a: Der Umwandlungspunkt der gemeinsamen Modifikation liegt für die eine Komponente über der Untersuchungstemperatur. Es besteht vollständige Mischbarkeit der gemeinsamen Modifikation; dieser Fall ist bereits besprochen worden, es ist der gelegentlich Fig. 55 erwähnte Fall. Bei der Beobachtungstemperatur können wir Mischkristalle von A und B bis zu einem Gehalt von A erwarten, der dem Punkte d entspricht. Ist die Zusammensetzung des ursprünglichen Mischkristalls bei höherer Temperatur A -reicher, so wird er bei der Temperatur t in Mischkristalle von der Zusammensetzung d und reines A in der 2-Form zerfallen.

Fall 2b: Hier wird im ganzen Intervall Cm nur reines A in der 2-Form, neben B -reichen Mischkristallen, die einen Gehalt an A enthalten, der dem Punkt m entspricht, beständig sein, und im Intervall Dn B -reiche Mischkristalle bis zu einem maximalen Gehalt an A , der dem Punkt n entspricht.

Fall 2c: Hier können bei der Temperatur t reine Kristalle von A in der 2-Form existieren, entsprechend der Strecke Cl , A -reiche Mischkristalle in der 1-Form mit einem minimalen Gehalt an B , der dem Punkt l entspricht und einem maximalen, der dem Punkt m entspricht, und B -reiche Mischkristalle der 1-Form mit einem maximalen Gehalt an A , der dem Punkt n entspricht.

Fall 3a: Hier wären, wie leicht ersichtlich, Mischkristalle in der 1-Form mit einem minimalen Gehalt an B , der dem Punkt e und einem maximalen, der dem Punkt f entspricht, beständig. Daneben nur reines A in der 2-Form und reines B in der 3-Form.

Fall 3b: In diesem Fall sind bei der Temperatur t existenzfähig: A in der 2-Form, Mischkristalle in der 1-Form, die einen minimalen Gehalt an B enthalten, der dem Punkt l und einen maximalen, der dem Punkt m entspricht und außerdem reines B in der 3-Form.

Fall 3c: In diesem Fall schließlich werden wir reines A in der 2-Form erwarten können, reines B in der 3-Form, A -reiche Mischkristalle der Form 1 mit einem maximalen und einem minimalen Gehalt an B entsprechend den Punkten l und m und B -reiche Mischkristalle der Form 1 mit einem maximalen und einem minimalen Gehalt an A entsprechend den Punkten o und n .

Von den in der Natur vorkommenden Fällen fester Lösung, von denen mit einiger Sicherheit angenommen werden kann, daß sie sich im stabilen Zustand befinden, lassen sich viele unter den eben gegebenen Möglichkeiten klassifizieren.

Für 1a sind die Beispiele so zahlreich, daß sie kaum aufgezählt zu werden brauchen, Alaune, Sulfate, Doppelsulfate und viele andere Stoffe mehr bilden stabile Mischkristalle in allen Verhältnissen.

1b würden diejenigen Fälle entsprechen, wo isomorphe Stoffe nur partiell mischbar sind, wie dies z. B. beim Berylliumsulfat und Selenat, beim Kalium- und Thalliumnitrat u. a. mehr der Fall ist.

Unter die Rubriken 2a und b würden sich Fälle unterbringen lassen, wie der bereits öfters erwähnte der Orthosilikate, des Kalziums und Magnesiums, wo das reine Kalziumsilikat in der monoklinen, das reine Magnesiumsilikat in der rhombischen Modifikation und außerdem

Gemische von Magnesium-Kalzium-Orthosilikat in der rhombischen Form stabil sind.

Die Karbonate der Erdalkalien könnten möglicherweise ein Beispiel für den Fall 2c bieten. Hier scheinen stabil zu sein:

Strontianit rein	SrCO_3	rhombisch
Kalkhaltiger Strontianit	$\text{Sr}(\text{Ca})\text{CO}_3$	„
Kalziostrontianit	$(\text{Sr},\text{Ca})\text{CO}_3$	„
Kalzit	CaCO_3	hexagonal.

Für den Fall 3a könnten wir vielleicht in der Pyroxengruppe ein Beispiel finden, wo die magnesium-eisenhaltigen rhombisch (Hypersthen), die manganhaltigen triklin (Rhodonit) und deren Mischungen monoklin (Schefferit) kristallisieren. Auch für die anderen Fälle 3b und c werden sich zweifellos Beispiele unter den natürlichen oder künstlichen Stoffen finden lassen.

Wesentlich vielfältiger werden die Verhältnisse noch, wenn die Stoffpaare nicht nur eine Symmetrieklasse bei einer beliebigen Temperatur gemeinsam haben, sondern mehrere und in diesen gleichfalls partiell oder in allen Verhältnissen feste Lösungen zu bilden vermögen. Es sind dies die Fälle, die man als Isodimorphismus oder allgemeiner als Isopolymorphismus bezeichnet. Diese Verhältnisse sind sehr eingehend von B. Roozeboom¹⁾ studiert worden und es sei deshalb auf diese Abhandlung verwiesen.

Ebenso wie die Umwandlung eines Stoffpaares, das nur in einer Modifikation eine gemeinsame Zustandsform besitzt, ganz analog war, der Kristallisation von solchen Stoffen aus einer binären Schmelze, die in festem Zustand sich praktisch nicht mischen, also keine gemeinsame feste Zustandsform haben, so sind auch die Verhältnisse bei der Umwandlung von partiell oder in allen Verhältnissen mischbaren Mischkristallen in andere partiell oder in allen Verhältnissen mischbare vollständig analog der Kristallisation partiell oder in allen Verhältnissen mischbarer Mischkristalle aus ihren partiell oder in allen Verhältnissen mischbaren Schmelzen. Wir wollen deshalb hier einige Einzelfälle von der Kristallisation von Mischkristallen aus ihren Schmelzen besprechen.

Bekanntlich gilt das Raoult-van t'Hoffsche Gesetz von der Gefrierpunktserniedrigung nur, wenn die Lösungskomponenten in reinem Zustande aus der Lösung auskristallisieren. Ist das nicht der Fall,

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 413.

sondern bilden die Lösungskomponenten feste Lösungen, fällt also aus der Schmelze eine einheitliche Phase nicht einheitlicher Zusammensetzung aus, dann hat das Gesetz keine Gültigkeit mehr, dann kann es event. sogar dem Vorzeichen nach keine Gültigkeit besitzen. Rein empirisch hat sich gezeigt, daß beim Auskristallisieren fester in allen Verhältnissen mischbarer Lösungen 3 Fälle möglich sind:

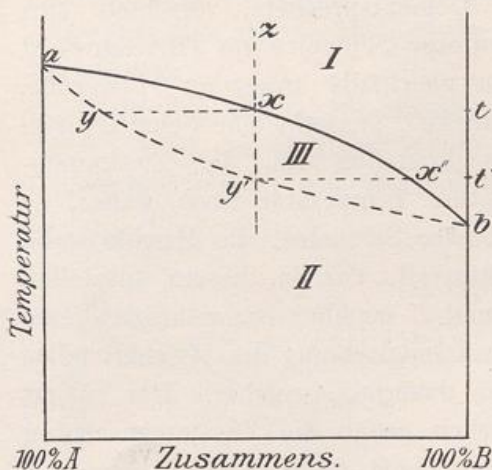


Fig. 58.

Punkt *a* Schmp. des reinen *A*.
 Punkt *b* " " " " *B*.
 Linie *ab* Linie der beginnenden Erstarrung für Gemische von *A* u. *B*.
 Linie *ayb* Linie der beendeten Erstarrung für Gemische von *A* u. *B*.
 Feld *I* Gebiet der vollständigen Schmelze.
 " *II* " " " " Erstarrung.
 " *III* " " " " partiellen "
 Die sich ausscheidenden Kristalle sind stets *A*-reicher als die Schmelze.

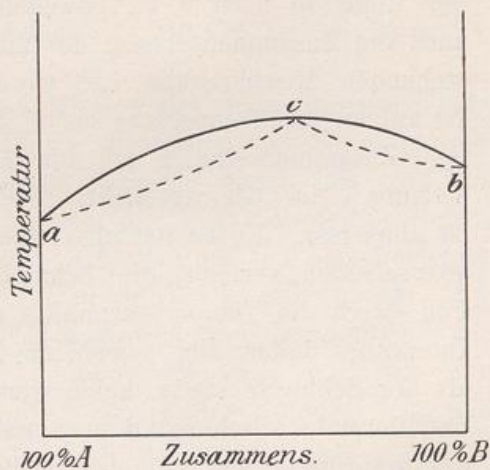


Fig. 59.

a = Schmp. von reinem *A*.
b = " " " " *B*.
ab = Beginn der Erstarrung verschiedener Gemische von *A* u. *B*.
ac u. *cb* (punktiert) = Beendigung der Erstarrung verschiedener Gemische von *A* u. *B*.
 Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung links von *c* fällt, scheiden sich *B*-reichere, aus solchen rechts von *c* *A*-reichere Kristalle aus, als der Schmelze entspricht.

1. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle liegen zwischen den Schmelzpunkten der reinen Stoffe.
2. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle besitzen ein Maximum gegenüber den Schmelzpunkten der reinen Stoffe und
3. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle besitzen ein Minimum gegenüber denjenigen der reinen Stoffe.

Diese Schmelzpunkte seien durch die ausgezogenen Linien *ab* der Fig. 58—60 angedeutet. Wenn wir nun beispielsweise im Fall I (Fig. 58) eine Schmelze von der Zusammensetzung *z* abkühlen, so wird beim Schnittpunkt *x* dieselbe zu kristallisieren beginnen. Die Zusammensetzung der ausfallenden Mischkristalle ist nun aber keineswegs

die gleiche wie diejenige der kristallisierenden Schmelze, sondern sie enthalten, wie eine allgemeine Erfahrung gelehrt hat, stets mehr von der höher schmelzenden Komponente. Es würde also die Zusammensetzung der sich zuerst ausscheidenden Mischkristalle reicher an A sein, sie würde z. B. dem Punkt y entsprechen. Dadurch muß aber die Schmelze ärmer an A werden, ihr Schmelzpunkt sich daher längs der Linie ab nach b zu bewegen. Dementsprechend verschiebt sich auch die Zusammensetzung der mit dieser Schmelze im Gleichgewicht stehenden Mischkristalle, sie werden gleichfalls ärmer an A werden. Ist zuletzt die Temperatur bis t' gesunken, so steht eine Schmelze von der Zusammensetzung x' mit Mischkristallen von der Zusammensetzung y' im Gleichgewicht. Sinkt die Temperatur noch weiter, so ist alles fest. Es besitzt also eine binäre Schmelze, die Mischkristalle abzuscheiden vermag, ein Schmelzintervall, das in diesem speziellen Fall durch die Temperaturpunkte t und t' gegeben ist; während dieses Intervalles ändert sich sowohl die Zusammensetzung des Mischkristalles als der Schmelze stetig, beide werden dauernd A -reicher. Der zuletzt resultierende Mischkristall muß natürlich genau die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze besitzen. Ganz dasselbe beobachten wir auch beim Schmelzen von Mischkristallen. Beginnt ein Mischkristall von der Zusammensetzung y' bei der Temperatur t' zu schmelzen, so hat die zuerst entstehende Schmelze die Zusammensetzung x' , sie ändert sich stetig mit steigender Temperatur, bis sie schließlich bei der Temperatur t die Zusammensetzung des ursprünglichen Mischkristalls besitzt, während der letzte eben noch vorhandene Kristall die Zusammensetzung y hat.

Es ist nun ganz klar, daß wir vollkommen homogene Mischkristalle, die in allen Punkten gleiche Zusammensetzung haben, nur dann erhalten werden, wenn die Wärmeabfuhr genügend langsam erfolgt ist, wenn der Kristall genügend lange mit der Schmelze in Berührung war, um in jedem Augenblick sich mit derselben ins Gleichgewicht setzen zu können. Im anderen Fall wird auf den B -reicheren Kristall sich eine B -ärmere Schicht auflagern und so fort, d. h. seine Zusammensetzung wird sich kontinuierlich von innen nach außen ändern. Wir finden in der Natur nicht selten solche kontinuierlich sich ändernde Mischkristalle¹⁾; war die Abkühlung nicht stetig, sondern bald rascher,

1) Solche Mischkristalle sind, wie aus unseren im Kap. II angestellten Betrachtungen hervorgeht, Produkte, die nicht im Gleichgewicht sind; sie müßten durch Diffusion homogen werden, doch erfolgt Diffusion in starren Medien im allgemeinen so außerordentlich langsam, daß sie selbst in geologischen Zeiträumen nicht merklich wird.

bald langsamer, so wird sich die Zusammensetzung sprungweise ändern. Es entstehen geschichtete Kristalle, Kristalle mit Zonarstruktur.

Wenn wir alle Punkte y , die mit bestimmten Punkten von x im Gleichgewicht sich befinden, durch eine Linie verbinden, so erhalten wir die punktiert gezeichnete Linie ayb , die in ihrem ganzen Verlauf unter der Linie axb liegt. Das oberste Feld I ist also das Gebiet vollständiger Flüssigkeit, das unterste II , das Gebiet vollständiger Erstarrung, das dazwischenliegende Gebiet III ist das Gebiet partieller Erstarrung.

In den Fällen, wo Maxima und Minima des Schmelzpunktes auftreten, lehrt die Thermodynamik, daß im Maximum und Minimum die Zusammensetzung von Mischkristall und Schmelze gleich sein muß, im

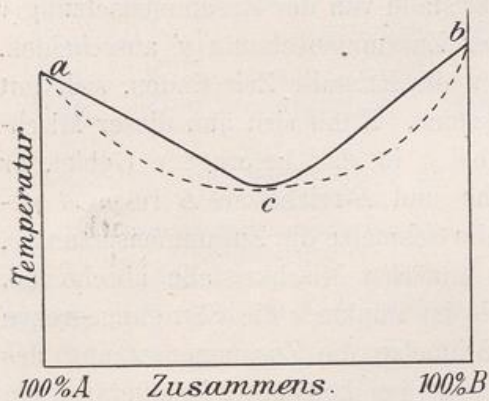


Fig. 60.

- a = Schmp. von reinem A .
- b = " " " " B .
- acb = Beginn der Erstarrung.
- ac u. cb (punktiert) = Beendigung der Erstarrung verschiedener Gemische von A u. B .

Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung links von c fällt, scheiden sich A -reichere, aus solchen rechts von c B -reichere Kristalle aus, als der Schmelze entspricht.

die Schmelzpunkte der Mischkristalle liegen tiefer als diejenigen der reinen Stoffe, oder sie liegen zwischen den Schmelzpunkten der reinen Stoffe. Die Schmelzpunktskurve solcher Stoffpaare muß auf alle Fälle unstetig sein, denn hat die Schmelze eine solche Zusammensetzung, daß der mit ihr im Gleichgewicht stehende Mischkristall eben an der einen Komponente gesättigt ist, so wird eine weitere Vermehrung dieser Komponente das Auftreten einer neuen festen Phase bedingen müssen. Der betreffende Punkt ist demnach invariant (2 feste, 1 flüssige Phase,

übrigen gilt die gleiche Regel, daß stets der sich ausscheidende Mischkristall reicher an dem schwerer schmelzenden Stoff ist, wenn wir, was natürlich nur formelle Berechtigung hat, das sich im Maximum bzw. Minimum einheitlich ausscheidende Gemisch als einen besonderen Stoff auffassen; es liegt also die Kurve, die die Zusammensetzung des Kristallinischen angibt, auch hier stets vollständig unter der Kurve, die die Zusammensetzung der Schmelze angibt (Fig. 59 und 60).

Schließlich sind noch die Fälle zu erwähnen, wo nur partielle Mischbarkeit vorliegt. Hier sind zwei Fälle möglich: Entweder

2 Komponenten bei gegebenem Druck). Fig. 61 stellt den ersteren der beiden erwähnten Fälle dar. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle liegen tiefer als diejenigen der Komponenten. Die Linien ac und cb geben die beginnende Erstarrung bei wechselnden Mengen von A bzw. B in der Schmelze an; die Linien ad und be die Zusammensetzung der Mischkristalle, die mit der kristallisierenden Schmelze im Gleichgewicht stehen. In dem Intervall de besteht keine Mischbarkeit. Es scheiden sich in diesem Intervall stets an B gesättigte A -Kristalle neben an A gesättigten B -Kristallen aus. Da die Löslichkeit mit fallender Temperatur meist abnimmt, so ist das Gebiet des heterogenen Zustandes nach unten verbreitert gezeichnet, df und eg .

Denken wir uns also eine Schmelze von der Zusammensetzung x , so werden sich aus derselben Mischkristalle von der Zusammensetzung y und zuletzt ein Mischkristall von der Zusammensetzung y' ausscheiden, falls, wie wir hier stets voraussetzen, die Kristalle Zeit finden, sich mit der Schmelze ins Gleichgewicht zu setzen. Kühlt sich nun dieser Mischkristall weiter ab, so gelangt er bei z in das heterogene Gebiet, er wird sich differenzieren in A -reiche und B -reiche an B resp. A gesättigte Mischkristalle. Hat dagegen die Schmelze die Zusammensetzung o , so werden sich bei der Abkühlung zunächst Mischkristalle abscheiden, deren Gehalt an A stetig wächst, bis im Punkte e die Sättigungsgrenze erreicht ist. Gleichzeitig hat die Schmelze die Zusammensetzung des Punktes c erreicht und nun kristallisiert bei konstanter Temperatur ein Eutektikum von A -reichen und B -reichen gesättigten Mischkristallen.

Der andere Fall, daß die Schmelzpunkte der Mischkristalle zwischen den Schmelzpunkten der reinen Stoffe liegen, ist in Fig. 62 dargestellt. Die Linien ac und bc haben die gleiche Bedeutung wie in Fig. 61, desgleichen die punktierten Linien ad und be ; über die Strecke de besteht keine Mischbarkeit. Das heterogene Gebiet $defg$ verbreitert sich auch hier nach tieferen Temperaturen.

Die beiden Fälle unterscheiden sich typisch durch den Umstand, daß in dem ersteren die Zusammensetzung der einen Art von Mischkristallen A -reicher, die der anderen B -reicher ist als die Zusammensetzung der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Schmelze. Die punktierten Linien ad und be verlaufen links bzw. rechts von den Schmelzpunktlinien ac und bc , im zweiten Fall (Fig. 62) verlaufen dagegen die punktierten Linien in beiden Fällen rechts von den Schmelzpunktlinien, beide Arten von Mischkristallen sind B -reicher als die mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Schmelzen.

Dieser Umstand macht es möglich, unter gewissen Bedingungen an natürlich vorkommenden Mischkristallen partiell mischbarer Stoffe zu entscheiden, ob dieselben dem Typus I (Fig. 61) oder dem Typus II (Fig. 62) von Mischkristallen angehören.

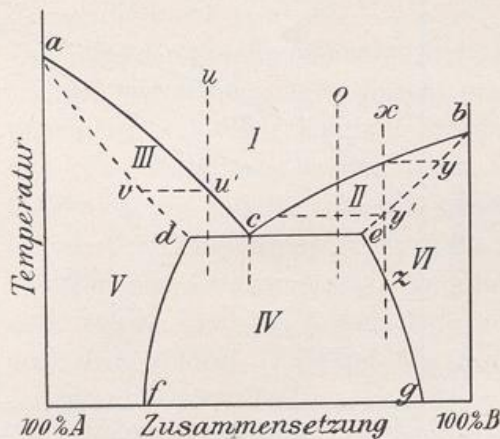


Fig. 61.

- a = Schmelzpunkt des reinen A .
- b = " " " " B .
- ac = Beginn der Erstarrung A -reicher Mischkristalle.
- ad = Beendigung der Erstarrung A -reicher Mischkristalle.
- bc = Beginn der Erstarrung B -reicher Mischkristalle.
- be = Beendigung der Erstarrung B -reicher Mischkristalle.
- d Zusammensetzung der an B gesättigten A -reichen Mischkristalle.
- e Zusammensetzung der an A gesättigten B -reichen Mischkristalle.
- c Zusammensetzung und Erstarrungspunkt eines Eutektikums von an A gesättigten und an B gesättigten Mischkristallen.
- Gebiet I vollständige Schmelzung.

- Gebiet II B -reiche Mischkristalle neben Schmelze.
- " III A -reiche Mischkristalle neben Schmelze.
- " IV vollständig erstarrte heterogene Gemische von an A und an B gesättigten Mischkristallen.
- " V vollständig erstarrte homogene A -reiche Mischkristalle.
- " VI vollständig erstarrte homogene B -reiche Mischkristalle.

Aus einer binären Schmelze vom Typus I kann, wenn dieselbe A -reich, z. B. durch den Punkt u gegeben ist, beim Abkühlen zunächst ein A -reicher Mischkristall von der Zusammensetzung v auskristallisieren und zum Schluß im Punkte c ein inniges eutektisches Gemisch von A -reichen und B -reichen Mischkristallen. Ebenso kann, wenn die Schmelze B -reich ist, zuerst ein B -reicher Mischkristall und dann das eutektische Gemisch auftreten. Aus einer Schmelze vom Typus II dagegen wird, wenn sie A -reich ist, stets nur A -reicher Mischkristall, aber kein eutektisches Gemisch auftreten (Linie uv). Ist sie B -reich, so kann sich entweder nur B -reicher Mischkristall oder B -reicher Mischkristall und dann A -reicher Mischkristall abscheiden, niemals aber ein eutektisches Gemenge der beiden.

Der letzere Fall wird durch die Linie xy wiedergegeben. Die Zusammensetzung des Mischkristalls in jedem Augenblick bis zur vollständigen Erstarrung ist hier durch die Punkte $xedp$ gegeben. Im Punkte e erfolgt Differentiation in B -reichen Mischkristall von der Zusammensetzung e und A -reichen von der Zusammensetzung d , und bei weiterer Abkühlung kristallisiert nur noch der letztere, bis seine Zusammensetzung dem Punkte p entspricht.

Über die Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, kann man ebenso wie dies bei den Flüssigkeiten der Fall war, nur etwas unbestimmte Angaben machen.

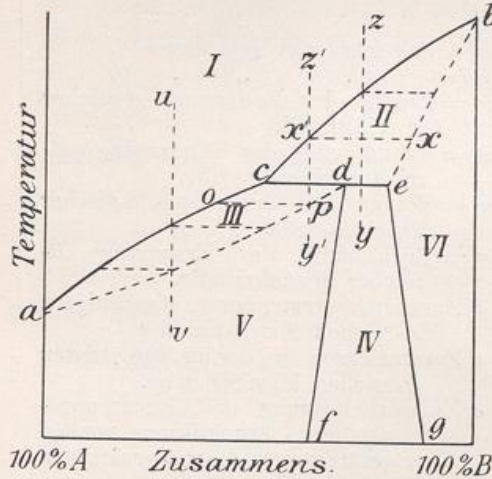
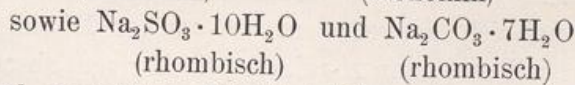
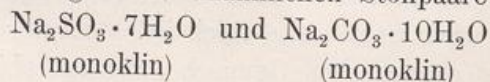


Fig. 62.

Bedeutung der Linien und Felderteilung wie in Fig. 61.

Eine sehr eingehende Untersuchung hierüber findet sich in dem eingangs zitierten Werk von Brunl. Im allgemeinen neigen auch hier chemisch ähnlich gebaute Stoffe mehr zur Bildung von festen Lösungen als chemisch unähnliche. Während

aber z. B. viele Salze des Natriums und Lithiums mit den entsprechenden Kali- und Ammoniumsalzen keine festen Lösungen bilden können, vermögen die beiden gänzlich unähnlichen Stoffpaare



rhombische und monokline Mischkristalle mit 10 und 7 Molekülen Wasser in wechselnden Verhältnissen zu bilden¹⁾.

Für die Umwandlung von Mischkristallpaaren in andere Mischkristalle gilt, wie gesagt, praktisch das gleiche wie für die Erstarrung bzw. Schmelzung binärer, Mischkristalle bildender, Systeme²⁾. Wir wollen

1) Traube, Zeitschr. f. Kristallogr. 22, 143.

2) Vgl. hierzu Nacken, Über die Bildung und Umwandlung von Mischkristallen und Doppelsalzen. Neues Jahrb. f. Min., Beil., Bd. 24, 1 (1907).

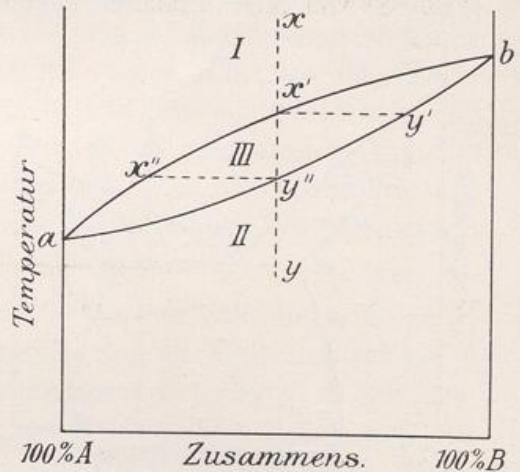


Fig. 63.

a = Umwandlungspunkt von $A \rightleftharpoons 2$.

b = " " " $B \rightleftharpoons 2$.

$a' b$ Beginnende Umwandlung $1 \rightarrow 2$ verschiedener Gemische von A u. B .

$a' y'$ Beendigte Umwandlung $1 \rightarrow 2$ verschiedener Gemische von A u. B .

I Gebiet der gemeinsamen Modifikation 1.

II Gebiet der gemeinsamen Modifikation 2.

III Umwandlungsintervall. Modifikation 1 neben 2.

daher nur einen Fall kurz besprechen. In Fig. 63 seien a und b die beiden Umwandlungspunkte der Stoffe A und B , die in zwei Modifikationen, die wir 1 und 2 nennen wollen, vorkommen können und in diesen beiden Modifikationen Mischkristalle in allen Verhältnissen bilden können.

Die Umwandlungspunkte der Mischkristalle sollen zwischen denjenigen der reinen Stoffe liegen, und zwar, da das System stets zweiphasig ist, auf einer kontinuierlichen Linie $ax'b$.

Die Zusammensetzung eines Mischkristalls der 2-Form wird nun aber nicht die gleiche sein, wie diejenige des Mischkristalls der 1-Form, mit dem er im Gleichgewicht steht, genau wie Kristall und Schmelze verschiedene Zusammensetzungen haben. Wir erhalten also auch hier eine zweite Linie, $ay'b$, unterhalb der Linie $ax'b$. Es ergeben sich so also drei Felder: I. Gebiet der Form 1, II. Gebiet der Form 2, III. Umwandlungsintervall.

Sei beispielsweise ein Mischkristall der 1-Form von der Zusammensetzung x gegeben und wir kühlen denselben ab, so trifft er im Punkt x' auf die Umwandlungslinie $ax'b$. Er beginnt sich umzuwandeln und der erste hierbei erhaltene Mischkristall der Form 2 hat die Zusammensetzung y' .

Es müßte sich nun, ganz wie bei der Kristallisation bei weiterer Abkühlung, die Zusammensetzung der Mischkristalle der 1-Form und 2-Form längs der Linien $x'x''$ und $y'y''$ verschieben. Tatsächlich wird aber wohl niemals eine Gleichgewichtseinstellung bei der Umwandlung von Mischkristallen zu beobachten sein. Der weitaus häufigste Fall wird wohl der sein, daß die Umwandlung infolge von Verzögerung erst eintritt, wenn die Temperatur bereits unter die Linie $ay'b$ gesunken ist, dann kann sich der Mischkristall einheitlich umwandeln.

Erfolgt aber, was natürlich auch möglich ist, die Umwandlung im Umwandlungsintervall, dann wird zunächst Entmischung eintreten müssen, und diese Entmischung wird infolge der Starrheit des Mediums nach erfolgter vollständiger Umwandlung natürlich nicht wieder aufgehoben. Das Resultat wäre ein in seinen kleinsten Teilen heterogener Mischkristall der 2-Form, der daher äußerlich ein trübes Aussehen haben müßte. Es ist einleuchtend, daß bei einer solchen Umwandlung im Umwandlungsintervall, wo die Umwandlung gewissermaßen nur schrittweise erfolgen kann, Pseudomorphosen der entstehenden 2-Form nach der ursprünglichen 1-Form besonders häufig sein werden.

Wir benutzen die vorstehend erläuterten Tatsachen zur Beurteilung der Mischkristallbildung in der Feldspatreihe. Hierbei wollen

wir uns im wesentlichen an die Ausführungen J. H. L. Vogts halten und nur wenige Zusätze zu denselben anbringen.

Wir beginnen mit dem Paar Natronfeldspat-Kalifeldspat.

Diese werden in der Natur bekanntlich durch den monoklinen Orthoklas bzw. Sanidin und den triklinen Albit vertreten, von denen der erstere wechselnde Mengen Natronfeldspat, der letztere wechselnde Mengen Kalifeldspat enthalten.

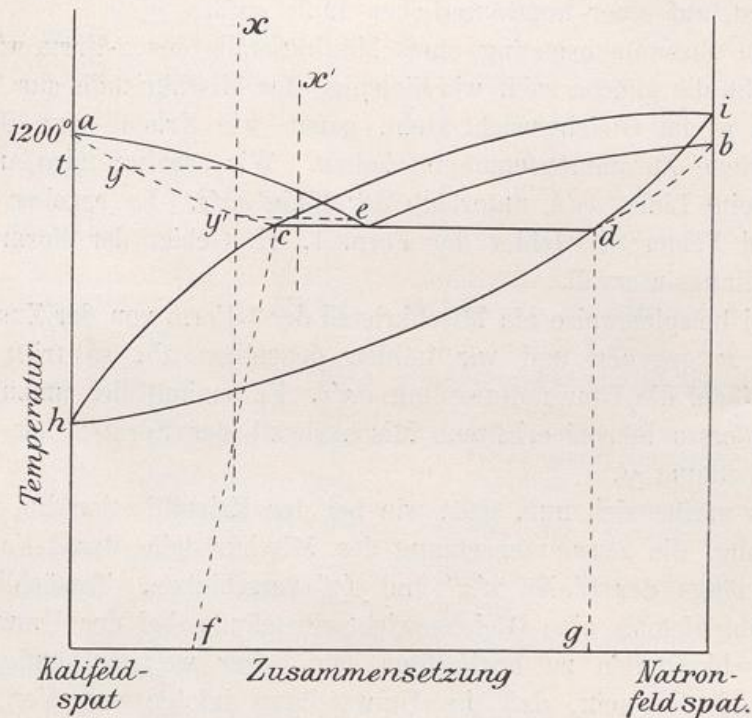


Fig. 64.

- a* = Schmelzpunkt des Orthoklases.
- b* = " " " " Albits.
- e* = Mischkristall-Eutektikum orthoklasreicher monokliner und albitreicher trikliner Feldspate.
- cf* und *dg* Grenzen der Mischbarkeit.
- h* Umwandlungspunkt Kalifeldspat monoklin \rightleftharpoons triklin.
- i* " " " " Natronfeldspat monoklin \rightleftharpoons triklin.
- hdi* Grenze des triklinen Zustandes.
- hci* " " " " monoklinen Zustandes.
- Intervall *hcidh* = Umwandlungsintervall.
- Umwandlungspunkt *i* liegt über dem Schmelzpunkt *b*, daher nicht realisierbar.

In Eruptivgesteinen findet sich der Albit niemals rein, sondern stets mit größeren oder kleineren Anorthitmengen als Plagioklas vor. Wir wollen zunächst nur diejenigen Fälle ins Auge fassen, in denen die Anorthitmenge sehr gering ist und dieselbe dann vernachlässigen.

Die Betrachtungen Vogts haben ihn zu der Ueberzeugung geführt, daß das Stoffpaar Natronfeldspat-Kalifeldspat eine unterbrochene Mischungsreihe darstellt, und zwar von dem Typus I (Figur 61), also mit Schmelzpunktminimum und dementsprechend Mischkristalleutektikum. Diese Auffassung ist in der Figur 64 zur Darstellung gebracht.

Die Punkte *a* und *b*, die Schmelzpunkte von reinem Natron- und Kalifeldspat, sind durch angenäherte Messungen von Day u. Allen¹⁾ an künstlichen Produkten festgelegt worden. Sie sind für beide Stoffe annähernd gleich hoch und liegen bei ca. 1200° — eine genaue Bestimmung ist infolge der sehr hohen Viskosität der Schmelzen nicht durchführbar.

Die Überzeugung, daß es sich um partielle Mischkristallbildung mit Schmelzpunktminimum handelt, gewann Vogt erstens aus der Betrachtung der Kristallationsfolge der Feldspate in Eruptivgesteinen. Man findet Eruptivgesteine, in denen zuerst Orthoklas und dann Albit (bzw. Plagioklas), und solche, aus denen umgekehrt zuerst Albit und dann Orthoklas ausgeschieden sind. Ferner ließ sich namentlich an Ergußgesteinen zeigen, daß die ausgeschiedenen Orthoklase kalifeldspatreicher waren, als der Zusammensetzung des Gesteinsmagmas entsprach, und umgekehrt die ausgeschiedenen Albite (bzw. Plagioklase) natronfeldspatreicher waren, als der Zusammensetzung des Magmas entsprach.

Das eutektische Feldspatgemisch glaubt Vogt in einer gewissen Klasse von Feldspaten, den von Brögger²⁾ beschriebenen Kryptoperthiten, zu sehen. Dieser Kryptoperthit ist nichts anderes, als der unter dem Namen Natronmikroklin, Natronorthoklas oder Anorthoklas aufgeführte Natronfeldspat, der nach Brögger nicht als selbständiger homogener Feldspat anzusehen ist, sondern eine innige Verwachsung von Albit und Orthoklas darstellt. Das Verhältnis von Natron- und Kalifeldspat in diesen Kryptoperthiten soll in einigermaßen engen Grenzen schwanken, etwa zwischen 40—44 Proz. Kalifeldspat zu 56—60 Proz. Natronfeldspat (in letzterem Anorthit mit eingerechnet, der in allen in Betracht gezogenen Analysen 3 Proz. nicht überschreitet).

Hierdurch ist also die Lage des Mischkristalleutektikums (Punkt *e* der Figur 64) gleichfalls einigermaßen genau bestimmt (ca. 42 Or. : 58 Ab.)³⁾.

1) Am. Journ. Science Sillim. [4] 19, 93 ff. (1905), [4] 20, 277 ff. (1905).
Zeitschr. f. phys. Chem. 54, 1 ff. (1905).

2) Zeitschr. f. Krist. XVI (1890), 524 ff.

3) Douglas, Quart. Journ. Geol. Soc. 63, 145 und Zeitschr. f. Krist. 46, 633 gibt das Eutektikum auf Grund von Pegmatit- und Kryptoperthitanalysen zu 60 % Albit und 40 % Orthoklas an.

Die Lage der Punkte *c* und *d*, die die Grenze der gegenseitigen Mischbarkeit darstellen, wurde gleichfalls einigermaßen sichergestellt, indem die Zusammensetzung der Orthoklase festgestellt wurde, die sich aus verhältnismäßig natronreichen Gesteinsmagmen abgeschieden hatten. Für diese ergab sich ein ziemlich konstantes Verhältnis von 3,5—4 Teilen $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$: 10—12 Teilen K_2O . Unter Berücksichtigung der zuverlässigsten Analysen gelangt Vogt zu einem Verhältnis von 72 Proz. Kalifeldspat und 28 Proz. Natronfeldspat.

In ganz analoger Weise ist auf Grund zahlreicher Analysen der Punkt *d* fixiert worden bei ca. 12 Proz. Kali- und 88 Proz. Natronfeldspat.

Aus einer Schmelze, die z. B. die Zusammensetzung *x* besäße, würde sich bei der Temperatur *t* ein Orthoklas (bzw. Sanidin) von der Zusammensetzung *y* abscheiden und zuletzt ein Orthoklas von der Zusammensetzung *y'*. Hat die Schmelze dagegen die Zusammensetzung *x'*, so wird sich zuerst Orthoklas und dann ein eutektisches Gemisch von Orthoklas und Albit abscheiden, der sogenannte Kryptoperthit. Aus natronreichen Magmen würde sich Albit bzw. Albit und Kryptoperthit abscheiden müssen.

Dadurch, daß zweifellos in äußerst vielen Fällen der Kristall sich nicht mit der Schmelze ins Gleichgewicht setzen kann, was bei der hohen Viskosität derselben besonders erschwert wird, dürften mancherlei Variationen dieses Kristallisationsganges zustande kommen.

Der primär abgeschiedene Orthoklas von der Zusammensetzung *y* kann bei der Abkühlung in das heterogene Gebiet *cdfg* gelangen. Er muß sich dann allmählich differenzieren. Auf diesen Vorgang können wir vielleicht die Entstehung der sogenannten Mikroperthite zurückführen.

Aus diesen Mikroperthiten und ebenso aus den direkt ausgeschiedenen Kryptoperthiten könnte durch lösende Agentien der Albit herausgelöst sein und sich anderweitig wieder abgeschieden haben. So können wir zu den sekundären echten Albiten gelangen, die unter Umständen völlig kali- und kalkfrei sein können, während solche in den Eruptivgesteinen nicht vorkommen.

Der Kalifeldspat, der zunächst zurückbleibt, dürfte gleichfalls eine Metamorphose durchmachen. Wird er von lösenden Agentien, z. B. aufsteigendem magmatischem Wasser, gelöst, so kann er sich aus demselben bei der Abkühlung als trikliner Mikroklin abscheiden, der bekanntlich stets als ein Produkt der pneumatolytischen Bildungsperiode auftritt.

Der Kalifeldspat kann also, wie wir sahen, in zwei Modifikationen, der monoklinen als Orthoklas und Sanidin und der triklinen als Mikrokin, auftreten. Die Tatsache, daß der Mikrokin als sekundäres Produkt, also jedenfalls bei tieferen Temperaturen entsteht, läßt mit ziemlicher Sicherheit darauf schließen, daß er bei diesen Temperaturen die stabile Zustandsform darstellt. Natürlich kann aber unter Umständen auch sekundär, z. B. aus warmen Lösungen, der Kalifeldspat als labiler Orthoklas sich abscheiden. Solche sekundäre Orthoklase dürften z. B. die von G. v. Rat beschriebenen, vollständig klaren, echten Orthoklase der Insel Elba sein.

Der Natronfeldspat ist in einer monoklinen Form nicht bekannt. Die Tatsache, daß die monoklinen Orthoklase größere Mengen Natronfeldspat enthalten, läßt aber mit Sicherheit darauf schließen, daß auch monokliner Natronfeldspat möglich ist.

Wenn wir annehmen, daß der Umwandlungspunkt Kalifeldspat monoklin \rightleftharpoons Kalifeldspat triklin unterhalb des Schmelzpunktes des Kalifeldspates liegt, diese beiden Formen also enantiotrop sind, während die beiden Formen des Natronfeldspats monotrop sein könnten, der Umwandlungspunkt also oberhalb des Schmelzpunktes läge, so erklärt dies vollständig ungezwungen, daß reiner monokliner Natronfeldspat nicht aufzutreten vermag. Die Punkte *h* und *i* der Figur deuten die Umwandlungspunkte der beiden Feldspate an. Wenn wir eine vollständige Mischbarkeit in allen Verhältnissen sowohl für die triklinen als auch für die monoklinen Kristalle voraussetzen, so muß die zwischen beiden Punkten verlaufende Linie, die die Umwandlungspunkte sämtlicher Mischungen angeben würde, kontinuierlich sein. Nun haben aber Mischkristalle, die sich in andere Mischkristalle umwandeln, keinen Umwandlungspunkt, sondern, wie wir sahen, ein Umwandlungsintervall. Wir erhalten also zwei Kurven zwischen *h* und *i*, die, wie sich leicht zeigen läßt, durch die Punkte *c* und *d* gehen müssen.

Oberhalb der Linie *hci* sind monokline Feldspate stabil, unterhalb der Linie *hdi* nur trikline und im Gebiet *ichdi* trikline neben monoklinen.

Die große Trägheit, die bereits bei der Kristallisation aus dem Schmelzfluß sich bemerkbar macht, wird noch ausgesprochener bei den Umwandlungserscheinungen, so daß wir Umwandlungen im primären Gestein gar nicht beobachten können. Daß aber unsere Annahme ziemlich das Richtige trifft, das zeigt uns die Tatsache, daß die Mikrokin, die jedenfalls unterhalb der Temperatur *h* entstanden zu denken sind, oft einen recht bedeutenden Natrongehalt aufweisen. Die gelegentlich auftretenden, stark kalihaltigen Albite wären vielleicht dadurch zu er-

klären, daß die Kristallisation infolge von Übersättigung erst bei tieferen Temperaturen unterhalb der Linie *de* erfolgt ist, wo bereits relativ kalireiche Mischungen im triklinen Zustand stabil sind.

Es muß hervorgehoben werden, daß die vorstehenden Ausführungen nicht auf experimenteller Basis, sondern lediglich auf Betrachtungen natürlicher Vorkommen beruhen. Hier liegen aber, wie leicht ersichtlich, die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Alle Eruptivgesteine enthalten neben den Komponenten der Feldspate noch größere oder kleinere Mengen von freier Kieselsäure, von Glimmern und zahlreichen Nebengemengteilen. Vor allen Dingen hat namentlich bei den Tiefengesteinen das magmatische Wasser eine recht bedeutende Rolle gespielt, und es ist keine Frage, daß hierdurch die Verhältnisse ganz wesentlich verändert worden sein können. Wir können daher die Betrachtungen Vogts nur als eine äußerst geschickt ausgeführte erste Orientierung ansehen.

Bei dem Stoffpaar Kalziumfeldspat-Natronfeldspat liegen dagegen bereits experimentelle Daten vor¹⁾. Es hat sich gezeigt, daß hier Mischbarkeit in allen Verhältnissen möglich ist und daß die Schmelzpunkte der Mischkristalle zwischen denen der Einzelkomponenten liegen. Die Betrachtungen Vogts an natürlichen Plagioklasen haben zu ähnlichen Schlußfolgerungen geführt.

Über das Stoffpaar Kalifeldspat-Kalkfeldspat liegen zuverlässige Bestimmungen nicht vor. Es ist auch hier zweifellos nur partielle Mischbarkeit möglich.

Wie sich die Verhältnisse bei Gegenwart aller dreier Komponenten gestalten können, darauf werden wir im folgenden Kapitel noch zu sprechen kommen.

Eine ähnliche Betrachtung wie die eben besprochene der Feldspate hat J. H. L. Vogt zu der Überzeugung geführt, daß der partielle Mischkristalltypus II (Fig. 62) einen Vertreter hat in der Mischungsreihe zwischen dem rhombischen Magnesiaproxen, dem Enstatit, und dem monoklinen Magnesium-Kalziumdoppelsalz, dem Diopsid²⁾.

1) Day u. Allen, l. c.

2) Diese Annahme hat der experimentellen Prüfung durch Allen u. White, Amer. Journ. Science (4) 27 (1909), S. 1 nicht in vollem Maße Stich gehalten.

VIII. Vorlesung.

Systeme aus drei Komponenten.

Literatur.

- Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. II². Gleichgew. 3. Ordnung, S. 934ff.
Schreinemakers, Ztschr. phys. Chemie, Bände 1897—1900.
C. R. A. Wright, Proc. Roy. Soc. 1889—1893.
J. H. L. Vogt, Tschemmks Mitteilungen 24, 542 (1905), 25, 361 ff. (1906).
Charpy, Contribution à l'étude des alliages.

Durch das Hinzutreten einer neuen Komponente werden die Verhältnisse insofern wieder komplizierter, als nunmehr ein System erst eindeutig definiert ist, wenn außer über Temperatur und Druck noch über die Konzentration zweier Stoffe verfügt ist, oder wenn bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur drei Phasen vorhanden sind.

Die beliebige Änderung der Konzentration zweier Stoffe in einem aus drei Stoffen bestehenden System können wir aber nur dann in einem ebenen Diagramm zum Ausdruck bringen, wenn wir Druck und Temperatur als gegeben voraussetzen.

Die Zeichnung in der Ebene gibt uns also eine Isotherme und Isobare wieder. Für die gleichzeitige Änderung der Temperatur müssen wir dann die dritte Dimension zu Hilfe nehmen. Wir gelangen so zu einem räumlichen Modell. Gleichzeitige Änderung von Konzentration, Temperatur und Druck läßt sich in diesem System überhaupt nicht mehr ohne weiteres in einer einzelnen Figur zur Darstellung bringen.

Zur Darstellung der Konzentrationsänderungen bei gegebenem Druck und Temperatur wollen wir bei dreikomponentigen Systemen von der bisher üblichen Anwendung rechtwinkliger Koordinaten abgehen und ein gleichseitiges Dreieck als Koordinatennetz benutzen.

In diesem Dreieck können wir die relative Zusammensetzung in zweierlei Weise zum Ausdruck bringen. Die erste von Gibbs¹⁾ vorgeschlagene Methode besteht darin, die Höhe des Dreiecks gleich der Gesamtmenge (ausgedrückt in Molen) zu setzen, und zwar am einfachsten gleich 1. Die Konzentrationen, mit denen jeder einzelne Stoff an dem System beteiligt ist, werden dann in Bruchteilen der

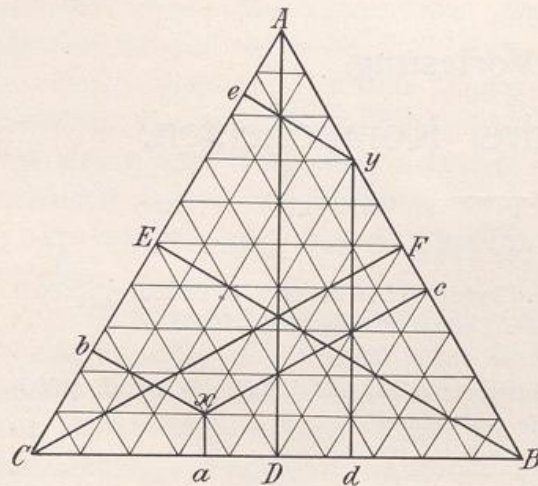


Fig. 65.

Gesamtkonzentration ausgedrückt. Ein solches Dreiecksdiagramm ist in Figur 65 dargestellt. Zu jedem Punkt in diesem Dreieck lassen sich drei Höhen parallel zu den Höhen des Dreiecks errichten, deren Summe gleich der Gesamthöhe ist.

So lassen sich zu dem Punkte x die Höhen xa , xb , xc errichten, deren Summe $xa + xb + xc = h$ ist. Wenn wir jetzt parallel zu der Höhe AD die Konzentration des Stoffes A , parallel zu der Höhe

BE die Konzentration des Stoffes B und parallel zu der Höhe CF die Konzentration des Stoffes C in Bruchteilen der Gesamtmenge aufgetragen denken, so würde also der Punkt x einem ternären System entsprechen von der Zusammensetzung $\frac{xa}{h}$ Mole A , $\frac{xb}{h}$ Mole B und $\frac{xc}{h}$ Mole C . Ein beispielsweise in der Seite AB liegender Punkt y würde der Zusammensetzung $\frac{yd}{h}$ Mole A und $\frac{ye}{h}$ Mole B , null Mole C , also einem binären System entsprechen.

Diese Art des Koordinatennetzes für ternäre Systeme ist dem Petrographen durchaus vertraut, da dieselbe zur Darstellung der Gesteinszusammensetzungen nach der Methode von Osann dient.

Die andere Art ist die von Roozeboom vorgeschlagene. Sie besteht darin, daß die Länge des gleichseitigen Dreiecks gleich der Gesamtmenge willkürlich gleich 1 oder 100 gesetzt wird und die Konzentrationen der einzelnen Stoffe, die am System beteiligt sind, in

1) Thermodyn. Studien, übersetzt von W. Ostwald, Leipzig 1892, S. 141.

Bruchteilen dieser Gesamtmenge ausgedrückt werden. Ein Punkt im Innern des Dreiecks wird dann auch hier die Zusammensetzung eines ternären Systems darstellen. Die Konzentration der einzelnen Komponenten in diesem System finden wir, wenn wir von diesem Punkt parallele Linien zu den drei Seiten des Dreiecks ziehen (Fig. 66). Die Summe dieser drei Linien ist dann bekanntlich gleich der Länge der Dreiecksseiten. Der Punkt x der Figur stellt ein System dar, in dem xa Mole des Stoffes A, xb Mole des Stoffes B und xc Mole des Stoffes C auf insgesamt 100 Mole vorhanden sind.

Um den Punkt x zu finden, tragen wir auf einer Seite des Dreiecks, z. B. AB , von B aus zunächst die relative Menge von A im ternären Gemenge auf, d. i. die Strecke Bc , dann die relative Menge von C , also die Strecke cc ; die Strecke cA entspricht dann der relativen

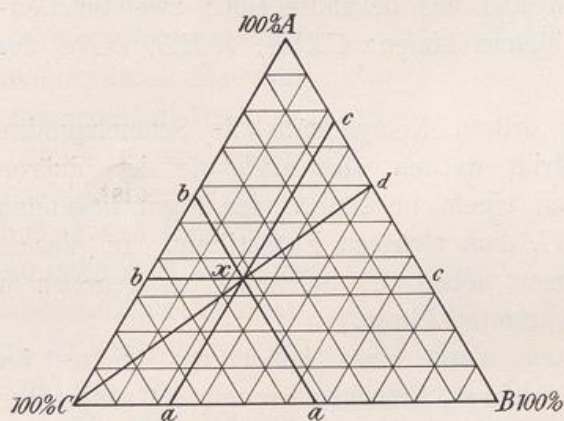


Fig. 66.

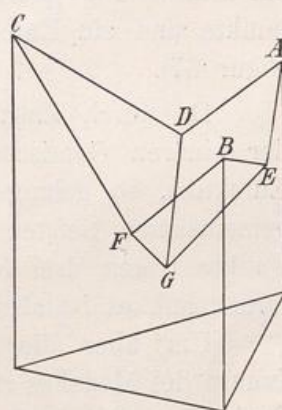


Fig. 67.

Menge von B . Von den beiden Punkten c aus ziehen wir Parallelen zu den Seiten des Dreiecks. Der Schnittpunkt ist der gesuchte Punkt. Eine durch den Punkt x und einen Winkel, z. B. C , gezogene Linie Cd teilt die dem Winkel gegenüberliegende Seite AB in demselben Verhältnis, wie die Linie ab . Der Punkt d gibt uns daher ohne weiteres das Verhältnis von den zwei Komponenten des Systems A und B auf 100 umgerechnet. Eine zu einer Seite parallele Linie ist der geometrische Ort aller Punkte, in denen die Konzentration der einen Komponente und die Summe der Konzentrationen der beiden anderen Komponenten konstant bleibt, während die relative Konzentration der beiden anderen Komponenten wechselt. So bleibt längs der Linie ac die Konzentration von B konstant und ebenso die Summe der Konzentrationen von A und C , während das Verhältnis der beiden letzteren vom Punkte a , wo $A = 0$ bis zum Punkte c , wo $C = 0$ wechselt.

Ein binäres System wird durch einen Punkt auf einer der Seiten des Dreiecks zum Ausdruck gebracht. So stellt der Punkt a einen Punkt des binären Systems $B-C$ und der Punkt b einen solchen des Systems $A-C$ und der Punkt c einen solchen des Systems $B-A$ dar.

Wir wollen uns bei den nachstehenden Betrachtungen dieser letzteren Darstellungsweise bedienen.

Da wir zur Darstellung der Temperaturänderungen die dritte Dimension zu Hilfe nehmen müssen, so gelangen wir zu einem gleichseitigen Dreikantprisma als Grundmodell.

Wir betrachten hier zunächst nur den einfachsten Fall, daß die drei Stoffe miteinander keine Verbindungen zu bilden vermögen und auch Löslichkeit in festem Zustande ausgeschlossen ist. Wir gelangen dann zu drei Zweistoffsystemen, die auf den Seitenflächen des Prismas zur Darstellung gebracht sind und das bekannte Bild: zwei Schmelzpunkte und ein Eutektikum bieten (Linien: CDA , AEB , BFC der Figur 67).

Da durch Zusatz einer dritten Komponente die Schmelzpunkte der binären Gemische erniedrigt werden, also auch die der binären Eutektika, so gelangen wir zu einem im Innern der Figur liegenden gemeinsamen tiefsten Punkt G , dem ternären Eutektikum. In diesem Punkte treten drei feste Phasen neben der Schmelze bei gegebenem Druck auf, es ist also ein invarianter Punkt.

Um über die Zusammensetzung eines beliebigen Punktes im Innern des Modelles etwas zu erfahren, brauchen wir nur die senkrechte Projektion auf die Basis des Prismas auszuführen, und wie oben geschildert, die Zusammensetzung dieses Punktes zu ermitteln.

Die starke Schmelzpunktserniedrigung, die durch Zusammenschmelzen mehrerer Komponenten erhalten werden kann, ist eine bekannte Tatsache. Ein gutes Beispiel hierfür bietet die bekannte ternäre Legierung von Rose.

Schmp. der Komponenten	Schmp. der binären Eutektika	Schmp. des ternären Eutektikums.
Bi 268 °	Bi-Pb 127 °	Bi-Pb-Sn 96 °
Pb 325 °	Bi-Sn 133 °	
Sn 232 °	Pb-Sn 182 °	

(Durch Zusatz von Kadmium kann der Schmelzpunkt noch weiter bis auf 65,5 ° herabgedrückt werden — Woodsches Metall).

Durch die Möglichkeit der Bildung von Verbindungen zwischen den Einzelkomponenten, also binärer Verbindungen sowie ternärer Ver-

bindungen, ferner der Bildung fester Lösungen, können die Verhältnisse natürlich wesentlich komplizierter werden. Es ist uns nicht möglich, im einzelnen auf diese Fälle einzugehen.

Eingehende experimentelle Untersuchungen für die Mineralogie wichtiger ternärer Systeme dieser Art sind bisher nur spärlich bekannt geworden und die an ihnen gemachten Messungen sind zumeist noch ziemlich lückenhaft.

Wir gehen zunächst auf einige interessante Untersuchungen

Vogts¹⁾ über das ternäre System Kalk-Natron-Kali-Feldspat ein, das er durch Betrachtungen natürlicher Feldspat-Vorkommen in ähnlicher Weise, wie das in dem letzten Kapitel für die binären Feldspatgemische erläutert worden ist, zu konstruieren gesucht hat.

Die drei hierhergehörigen binären Systeme hatten folgende Eigenschaften: Das Paar

Kalk-Natronfeldspat war in allen Verhältnissen mischbar. Das Paar Kali-Natronfeldspat zeigte eine nur partielle Mischbarkeit

und hatte ein eutektisches Schmelzpunktminimum. Auch für das binäre System Kalk-Kalifeldspat nimmt Vogt, wie wir schon erwähnten, partielle Mischbarkeit mit eutektischem Minimum an. Tragen wir die drei binären Systeme auf die drei Seitenflächen des Dreikant-

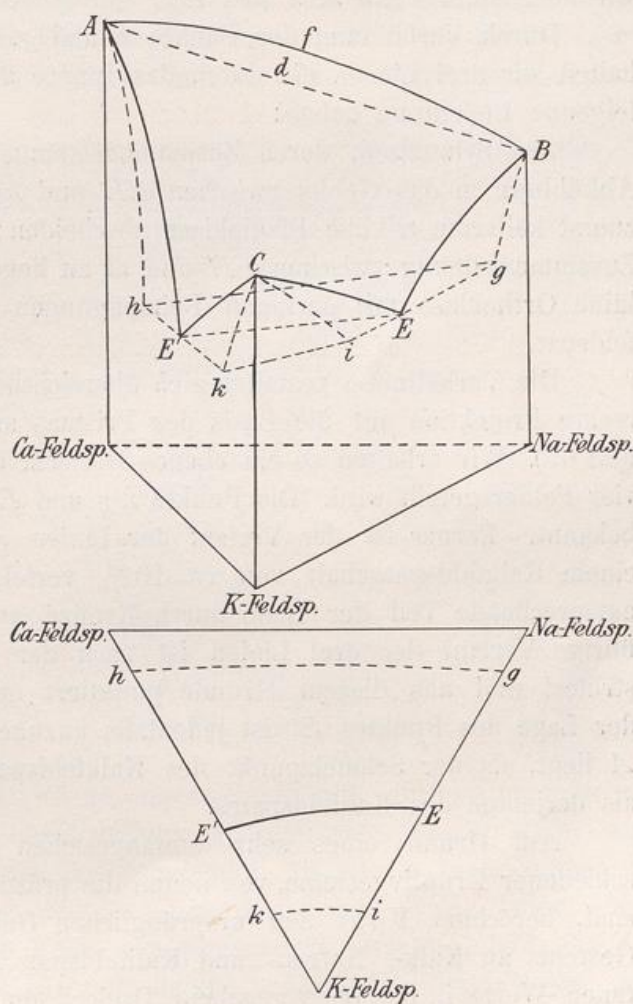


Fig. 68.

1) Tscherm. Mitt. 24. 542 (1905).

prismas auf, so erhalten wir etwa die Figur 68. Die Schmelzpunkte der reinen Einzelkomponenten A, B, C sind einigermaßen genau bekannt. Ebenso ist der Verlauf der Linie AfB relativ sichergestellt. Schließlich ist die Zusammensetzung der Punkte E, g, i von Vogt aus seinen Betrachtungen abgeleitet worden. Gar nichts Zuverlässiges wissen wir über die Punkte h, k und E' .

Durch Verbindung der Punkte h und g, i und k, E und E' erhalten wir drei Linien, die durch das Innere der Figur gehen und die folgende Bedeutung haben:

Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung so ist, daß wir bei der Abkühlung in das Gebiet zwischen EE' und hg gelangen, werden sich zuerst kaliarme triklone Plagioklase abscheiden; aus Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen EE' und ik zu liegen kommt, zuerst monokline Orthoklase mit geringen Beimengungen von Natron- und Kalkfeldspat.

Die Verhältnisse gestalten sich übersichtlicher, wenn wir die senkrechte Projektion auf die Basis des Prismas ausführen (Fig. 68 unten und 69). Wir erhalten so ein ebenes Dreieck, das durch drei Linien in vier Felder geteilt wird. Die Punkte i, g und E in dieser Figur 69 sind bekannt. Ferner ist der Verlauf der Linien $gh, E'E$ und ik bis zu einem Kalkfeldspatgehalt von ca. 10% verfolgt worden. Es ist der entsprechende Teil der Linie durch Kreuze angedeutet worden. Der übrige Verlauf der drei Linien ist nach der Wahrscheinlichkeit konstruiert und aus diesem Grunde punktiert gezeichnet worden. Von der Lage des Punktes E' ist jedenfalls anzunehmen, daß er näher an A liegt, da der Schmelzpunkt des Kalkfeldspates wesentlich höher ist als derjenige des Kalifeldspates.

Auf Grund eines sehr umfangreichen Analysenmaterials verschiedener Eruptivgesteine, von denen die präsumptiv besten ausgewählt sind, berechnet Vogt den ursprünglichen Gehalt des geschmolzenen Gesteins an Kalk-, Natron- und Kalifeldspat und trägt die so erhaltenen Werte in das oben gegebene Dreieck ein. Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung oberhalb der Linie EE' fällt, müßte primär Plagioklas, aus einer solchen unterhalb zuerst Orthoklas abgeschieden sein.

Die Zusammensetzung der Schmelzen, aus denen nun tatsächlich Orthoklas als primäres Abscheidungsprodukt auftritt, sind durch volle Punkte, diejenigen, aus denen zuerst Plagioklas sich abgeschieden hat, durch kleine Kreise angedeutet. Wir sehen, daß tatsächlich die Kreise sämtlich oberhalb, die Vollpunkte sämtlich unterhalb der eutektischen Linie EE' liegen.

Entspricht die Zusammensetzung der Schmelze gerade dem Eutektikum, kommt sie also gerade in die Linie EE' zu liegen, so muß gleichzeitig Orthoklas und Plagioklas zur Abscheidung gelangen. Dies ist gleichfalls bei zwei in dieser Linie liegenden Schmelzen der Fall. Sie sind durch Pfeile in zwei Richtungen bezeichnet worden.

Die Zusammensetzung der Feldspate, die aus Schmelzen primär abgeschieden sind, deren Zusammensetzung innerhalb des Feldes $EghE'$ zu liegen kommt, müßte, wenn bei der Abscheidung sich dauernd

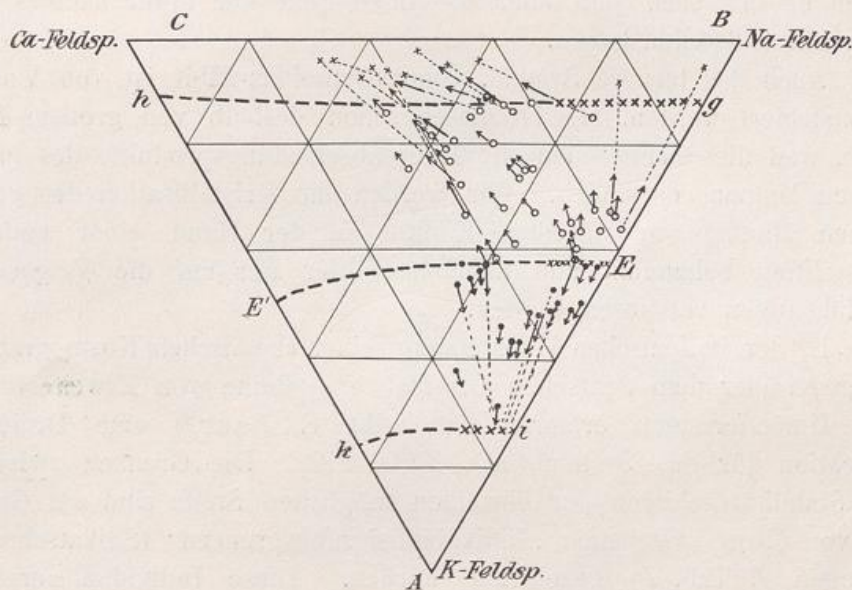


Fig. 69.

Gleichgewicht einstellen würde, einem Punkt der Linie gh entsprechen. Hat keine Gleichgewichtseinstellung stattgefunden, so kann der entstehende Plagioklas auch kaliärmer sein, als dieser Linie entspricht, seine Zusammensetzung also auch in das Gebiet $BChg$ fallen. Tatsächlich sehen wir eine Reihe von Kreuzen in diesem Gebiet, die der Zusammensetzung von abgeschiedenen kaliärmeren Plagioklasen entsprechen. Die Zusammensetzung der zugehörigen Lösung ist durch Verbindung mit einer punktierten Linie und Pfeil angedeutet.

Ganz Analoges gilt für das Gebiet diesseits der Linie EE' , Aus Lösungen, deren Zusammensetzung einem Punkte des Gebiets $EE'ki$ entspricht, müssen sich Feldspate abscheiden, deren Maximalgehalt an Plagioklas durch die Linie ki angedeutet ist.

Die Zusammensetzung des resultierenden Feldspates findet sich nicht für sämtliche Lösungen angegeben. Die Richtung, in welcher sie

zu suchen ist, wird durch einen Pfeil angedeutet. Man sieht, daß der abgeschiedene Plagioklas stets reicher an Kalk ist, als der Zusammensetzung der Lösung entspricht, (die Pfeile in der oberen Hälfte der Figur sind sämtlich nach links gerichtet), umgekehrt sind die Orthoklase stets kalkärmer als die Lösung, aus der sie kristallisieren. Die Pfeile im unteren Teil der Figur sind mehr oder weniger stark nach rechts geneigt.

Der relativ geringe Kalkgehalt der Feldspate führenden Gesteine bringt es mit sich, daß über die linke Seite der Figur näheres sich nicht hat feststellen lassen.

Auch das ternäre System, Quarz-Orthoklas-Albit ist von Vogt¹⁾ rekonstruiert worden. Es ist dieses schon deshalb von großem Interesse, weil diese Mineralien die Hauptabscheidungsprodukte des granitischen Magmas darstellen. Wir werden die Kristallisation des granitischen Magmas im nächsten Kapitel an der Hand einer anderen Darstellung behandeln und daher soll hier nur auf die Vogtschen Ausführungen verwiesen werden.

In der italienischen Übersetzung seiner chemischen Kosmographie, die gegenüber dem deutschen Original eine Reihe von Erweiterungen und Umänderungen erfahren hat, gibt E. Baur²⁾ eine Dreiecksprojektion für das System CaO , MgO , SiO_2 . Die Grenzen zwischen den Stabilitätsgebieten der einzelnen möglichen Stoffe sind auf Grund der von Vogt gegebenen „Individualisierungsgrenzen“ (Silikatschmelzlösungen *I*, Tab. *I*) gezeichnet worden. Diese Individualisierungsgrenzen geben uns die Gebiete, innerhalb deren der betreffende Stoff als erstes Ausscheidungsprodukt auftritt. Wie leicht einzusehen und von Vogt auch zuerst hervorgehoben worden ist, sind diese Individualisierungsgrenzen identisch mit den eutektischen Linien.

Das von Baur gegebene Diagramm ist auf Grund der neueren Forschungen, namentlich der Untersuchungen der Washingtoner Arbeiten ein wenig abgeändert in Figur 70 wiedergegeben.

Für das Zweistoffsystem SiO_2 , MgO verwenden wir die von J. H. L. Vogt, Silikatschmelzlösungen S. 96 angeführten Daten.

Der Schmelzpunkt des reinen Magnesiumoxyds ist von Hempel zu 2250° bestimmt worden, den Schmelzpunkt des Olivins gibt Vogt zu 1450° an, den Schmelzpunkt des Enstatits entnehmen wir der Arbeit von Day³⁾ zu ca. 1525° . Die Lage des Eutektikums zwischen

1) Tschermaks Mitteilungen 25, S. 362 (1905).

2) Emilio Baur, Cosmografia chimica. Milano (1908).

3) Bull. of Geol. Soc. 21, 141 (1910) und Allen u. White, Amer. Journ.

Olivin und Enstatit findet Vogt näher zum Enstatit etwa bei 0,6 Olivin, 0,4 Enstatit (Punkt *a*). Der Schmelzpunkt der Kieselsäure schließlich ist von Day, Allen und Shepherd¹⁾ zu 1600° bestimmt worden.

Auf der Linie SiO_2-CaO sind sämtliche Punkte bis auf den Schmelzpunkt von CaO von Day, Allen und Shepherd eingehend ermittelt worden (s. Kap. V, S. 68).

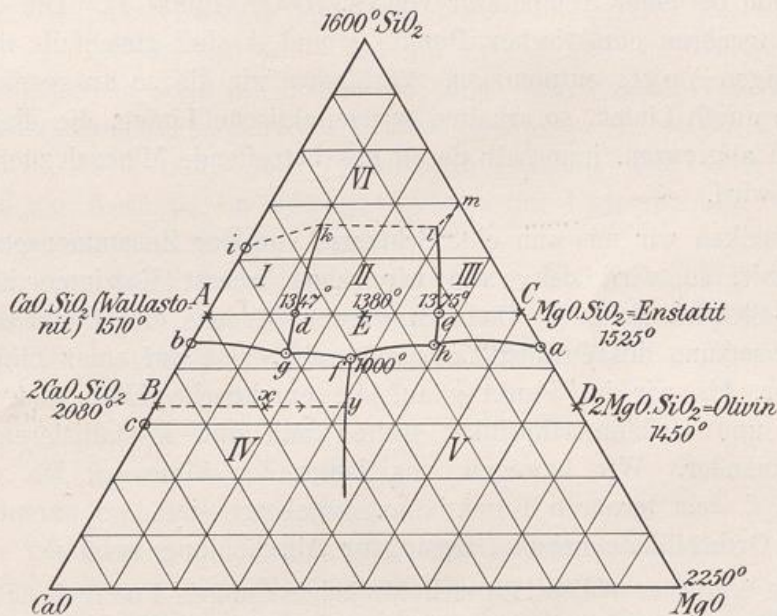


Fig. 70.

Ferner haben Shepherd und Rankin²⁾ das binäre System CaO, MgO untersucht und konstatiert, daß dieselben keine Verbindung mit einander bilden. Die Lage des Eutektikums konnte nicht bestimmt werden.

Schließlich haben Allen u. White³⁾ das binäre System Kalziummetasilikat (Wollastonit)-Magnesiummetasilikat (Enstatit) untersucht, also ein System, das durch die Linie AC unserer Figur angedeutet ist. Dieses

Science Sillim. [4] 27. 1 (1909). Eigentlich handelt es sich hier nicht um den Schmelzpunkt des Enstatits, sondern des monoklinen Magnesiapyroxens. Vgl. S. 46. Da aber in der Natur stets an dessen Stelle der labilere Enstatit auftritt, so berechtigt uns dieses auch bei den nachstehenden Betrachtungen stets vom Enstatit zu reden.

- 1) Tschermaks Mitteilungen 26, 169.
- 2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 68, 370 (1910).
- 3) l. c.

System ergab eine Verbindung, den Diopsid $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, der bei ca. 1375° schmilzt¹⁾ (Punkt *E*). Die Lage der beiden Eutektika wurde bei ca. 1347° und einer Zusammensetzung 28 MgSiO_3 , 72 CaSiO_3 und 1375° und einer Zusammensetzung 68 MgSiO_3 und 32 CaSiO_3 ermittelt. Es sind dies die beiden Punkte *d* und *e*. Das ternäre Eutektikum Diopsid-Olivin-Äkermannit liegt nach Vogts Silikatschmelzlösungen I, Taf. 1 und II, Taf. 4 bei 42,5 Mol.-Proz. SiO_2 , 30,5 Mol.-Proz. CaO , 27,0 Mol.-Proz. MgO und bei einer Temperatur von ca. 1000° (Punkt *f*). Die übrigen beiden ternären eutektischen Punkte *g* und *h* sind gleichfalls den Berechnungen Vogts entnommen. Verbinden wir die so ausgezeichneten Punkte durch Linien, so erhalten wir eutektische Linien, die diejenigen Gebiete abgrenzen, innerhalb deren das betreffende Mineral zuerst entstehen wird.

Denken wir uns nun eine Schmelze von der Zusammensetzung *x* abgekühlt, so wird sich, wie wir sehen, zuerst Kalziumorthosilikat $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ abscheiden. Dadurch werden wir uns direkt von der Zusammensetzung des Orthosilikates entfernen, also auf einer Linie *Bxy* bewegen, bis wir im Punkt *y* auf die eutektische Linie *yf* zwischen Olivin und Kalziumorthosilikat treffen und nun kristallisieren diese nebeneinander. Wir bewegen uns längs der Linie *yf*, bis wir im Punkte *f*, dem ternären Eutektikum, angelangt sind, wo nunmehr die beiden Orthosilikate neben Diopsid zur Abscheidung gelangen werden.

In ähnlicher Weise läßt sich für jeden anderen Punkt des Systems ohne Schwierigkeiten feststellen, welcher Art der Kristallisationsgang sein wird.

Wir erkennen aus der Figur ohne weiteres, daß gewisse Phasen nicht nebeneinander im Endprodukt werden auftreten können. So schließt das Auftreten von Enstatit die Gegenwart von Wollastonit überhaupt im Gestein aus. Olivin wird niemals neben Wollastonit und ebensowenig das Kalziumorthosilikat neben Enstatit kristallisieren können, da sie keine eutektischen Linien gemeinsam haben. Ebensowenig wird Olivin neben Quarz auftreten können, dessen Gebiet oberhalb der Linie *iklm* liegt. Von den vier ausgezeichneten Punkten dieser Linie ist nur einer der Lage nach bekannt. Diese Linie ist deshalb punktiert gezeichnet. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Olivin niemals in saurem Gestein auftritt.

1) Vgl. übrigens hierzu die wesentlich niedrigeren Schmelztemperaturen (1250 — 1290°) des Diopsids nach Dittler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 69, 273 (1911).

Als weitere Untersuchungen von ternären Systemen erwähnen wir ein von R. C. Wallace¹⁾ in neuester Zeit in Angriff genommenes. Es ist das System Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , in dem die Mineralien Korund Al_2O_3 , Tridymit SiO_2 , Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Na-Leucit $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, Nephelin NaAlSiO_4 und Sillimanit Al_2SiO_5 auftreten. Leider konnte ein großer Teil dieses Systems gar nicht zur Untersuchung gelangen; es ist dies zunächst der ganze Teil, der basischer ist als dem Natrium-Aluminat NaAlO_2 und dem Natriummetasilikat Na_2SiO_3 entspricht. Ferner ist von dem Rest ein großer Teil der Untersuchung nicht zugänglich, weil die Schmelzen selbst bei langsamer Abkühlung nicht kristallisieren, sondern zu Gläsern erstarren. In diesen Teil fällt auch der Leucit und Albit. Schließlich entzieht sich noch in der Gegend des Korunds ein Teil des Systems der Untersuchung, weil die Schmelzpunkte hier zu hoch liegen.

In dem der Untersuchung zugänglichen Teil treten drei Kristallarten auf: Korund, Sillimanit und Nephelin. Diese drei Hauptkristallarten bilden innerhalb gewisser Grenzen Mischkristalle und zwar:

1. Sillimanit mit Korund,
2. „ „ SiO_2 ,
3. Korund mit Natriumoxyd,
4. Nephelin mit Korund,
5. Nephelin mit Quarz und mit Natriummetasilikat.

Die Grenzen der Mischkristallbildung konnten noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die angeführten Beispiele²⁾ mögen genügen, um darzutun, daß auch das Studium ternärer petrographischer Systeme begonnen hat und daß es, wenn systematisch durchgeführt, zweifellos reichen Erfolg verspricht.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, S. 1 ff. (1909).

2) Weitere Beispiele siehe: Jänecke, Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 305 und 343 sowie die jüngste Arbeit von J. H. L. Vogt, Über das Spinell-Magnetit-Eutektikum. Videnskabs-Selskabets Skrifter, I. Math.-Naturw. Klasse 1910, Nr. 5, Christiania.

IX. Vorlesung

Systeme aus mehreren Komponenten, von denen die eine flüchtig ist; speziell wäßrige Lösungen.

Literatur.

- J. H. van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen.
Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung.
Baur, Chemische Kosmographie, München 1903.
-

Wir haben bisher bei der Betrachtung der Ausscheidung von Gesteinen aus Schmelzen einen wesentlichen Faktor, der in der Natur eine Rolle spielt, vernachlässigt; wir haben sogenannte trockene Schmelzen betrachtet, Schmelzen, die aus lauter außerordentlich hochsiedenden, selbst bei hohen Temperaturen nicht merklich flüchtigen Bestandteilen bestehen. Bei dem Erstarrungsprozeß, den unsere Tiefengesteine durchgemacht haben, dürfte es sich aber vielfach um Schmelzen gehandelt haben, die in nicht geringer Menge flüchtige Bestandteile enthielten. Als solche kommen in erster Linie das Wasser und die Kohlensäure in Frage. Namentlich dürfte das Wasser bei der Bildung der Mineralien der Gesteine aus dem Schmelzfluß eine bedeutende Rolle gespielt haben. Wir können annehmen, daß in den flüssigen Gesteinsmagmen nicht geringe Mengen Wasser gelöst enthalten sind; zwar löst sich bei normalem Druck Wasser nur wenig in Gesteinsschmelzen auf, wir müssen aber bedenken, daß zu der Zeit, als die Erde noch in flüssigem Zustande sich befand, die gesamte zurzeit in unseren Meeren und Strömen und in unseren hydrathaltigen Gesteinen enthaltenen Wassermassen gasförmig waren und ebenso war sämtlicher in Pflanzen und Kohlen sowie in den Karbonaten der Kalk-, Kreide- und Dolomitgebirge enthaltene

Kohlenstoff als gasförmige Kohlensäure vorhanden. Dies ergibt aber recht bedeutende Kohlensäure- und Wasserdampfdrucke¹⁾. Nun wissen wir, daß nach einem Gesetz, das ich bereits erwähnt habe, dem sog. Henryschen Gesetz, die Gase sich in Flüssigkeiten proportional ihrem Drucke lösen, und wir haben daher alle Ursache, anzunehmen, daß unter diesen Drucken die Magmen recht bedeutende Wasser- und Kohlensäuremengen absorbiert haben müssen. Daß tatsächlich das im Innern unserer Erde befindliche flüssige Magma reichlich Wasser und Kohlensäure enthält, davon legen die vulkanischen Eruptionen bededtes Zeugnis ab. Auch die zahlreichen Flüssigkeiteinschlüsse in den Mineralien, namentlich dem Quarz der Tiefengesteine, deuten darauf hin, daß das erstarrende Magma mit Wasser durchtränkt gewesen ist.

Wir wollen jetzt unsere an Systemen aus zwei Komponenten gemachten Betrachtungen dadurch erweitern, daß wir die eine der beteiligten Komponenten als bei der betr. Temperatur merklich flüchtig voraussetzen.

Eine prinzipielle Neuerung gelangt hierdurch insofern in die Systeme, als wir in den Stand gesetzt sind, die relative Konzentration der beteiligten Stoffe in zweierlei Weise zu verändern, erstens durch Verschiebung der Temperatur und zweitens durch Verdampfung des flüchtigen Bestandteils bei konstant gehaltener Temperatur.

Aus Gründen der Anschaulichkeit wollen wir hier den prinzipiell von uns verworfenen Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wieder einführen, uns aber wohl bewußt bleiben, daß dieser Unterschied rein willkürlichen Charakter besitzt. Es ist uns vollständig freigestellt, welchen der beiden beteiligten Stoffe wir als Lösungsmittel ansehen wollen. Wir entscheiden uns für den flüchtigen Bestandteil ohne Rücksicht auf das relative Mengenverhältnis. Im Falle wäßriger Lösungen werden wir also in Übereinstimmung mit der üblichen Bezeichnungsweise das Wasser als Lösungsmittel ansehen müssen.

Abgesehen von der Möglichkeit einer isothermen Änderung der Zusammensetzung unterscheiden sich aber die Systeme mit einer flüchtigen Komponente in nichts von den uns bekannten Zweistoffsystemen. Der Unterschied liegt lediglich in der Ausdrucksweise. Statt von einer bestimmten Schmelztemperatur, die einer bestimmten Zusammensetzung entspricht, spricht man hier im allgemeinen von der Löslichkeit, d. i. also der Zusammensetzung, die einer bestimmten Temperatur entspricht. Daher ist es auch im allgemeinen üblich, daß man die Löslichkeiten

1) E. Baur, l. c. S. 77.

(am eindeutigsten ausgedrückt in Molen Gelöstes auf 100 Mole Lösungsmittel) auf die Ordinaten, die Temperaturen auf die Abszissen aufträgt. Auch wird es sich in den seltensten Fällen um vollständige Systeme handeln, d. i. solche, die sich von dem Schmelzpunkt des reinen gelösten Stoffes bis zum Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels erstrecken, doch sind auch solche Fälle untersucht worden; ich erinnere nur an den in Kap. 6 besprochenen Fall Silbernitrat-Wasser.

Weitaus die meisten Fälle von Löslichkeitsbestimmungen sind bei Atmosphärendruck ausgeführt; bei diesem ist die obere Temperaturgrenze durch den Siedepunkt der gesättigten Lösung gegeben, die untere Temperaturgrenze durch den Punkt, in dem flüssige Lösung überhaupt nicht mehr beständig ist, wo Lösungsmittel und Gelöstes gleichzeitig sich in fester Form abscheiden; dies ist aber der sog. kryohydratische Punkt, der, wie bereits erwähnt, dem eutektischen Punkt vollständig analog ist. Der kryohydratische Punkt K würde sich also in unserer jetzigen Darstellungsweise, wie in Fig. 71 angegeben, darstellen. Der Punkt A ist der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels; bei Wasser demnach 0°C . Wir sehen, daß unterhalb des kryohydratischen Punktes die Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt; oberhalb desselben mit der Temperatur zunimmt. In einiger Entfernung vom kryohydratischen Punkt ist letzteres nicht mehr notwendig der Fall; wir kennen da Fälle von zunehmender und abnehmender Löslichkeit bei steigender Temperatur¹⁾, doch ist ersteres, wenn Bildung von Verbindungen ausgeschlossen ist, bei weitem das häufigere.

Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff ist aber durchaus nichts Seltenes; im Falle wäßriger Lösungen, mit denen wir uns zunächst ausschließlich befassen wollen, werden solche Verbindungen als Hydrate bezeichnet. Manche Stoffe bilden sogar eine recht große Anzahl von Hydraten. So kennt man deren, um nur einige Beispiele zu nennen, beim CaCl_2 und Fe_2Cl_6 je vier, beim MgCl_2 fünf, beim NaOH sogar sechs. Diese Verbindungen können nun ganz analog wie diejenigen nicht flüchtiger Komponenten unzersetzt schmelzen oder aber sich unterhalb ihres Schmelzpunktes in Wasser und Anhydrit oder ein niederes Hydrat zersetzen.

Ein Beispiel für den ersteren Fall hatten wir bereits kennen gelernt. Ich zeigte Ihnen, daß wir imstande sind, das Thiosulfat, das einer Verbindung von der Formel $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht, unzersetzt zu schmelzen. Würden wir das Gleiche mit dem Glaubersalz versuchen,

1) Siehe hierüber das eingangs zitierte Werk von Rothmund, S. 36 ff.

das die Formel $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ besitzt, so würde uns dies nicht gelingen. Zwar verflüssigt sich dasselbe bei 32° , gleichzeitig aber scheidet sich ein neues Salz, das Anhydrit, ab. Das Glaubersalz zersetzt sich also bei 32° unter Wasserabgabe, bevor sein Schmelzpunkt erreicht ist.

Der Schmelzpunkt eines Hydrats stellt sich genau so wie der jeder anderen Verbindung als ein Maximum unter den angrenzenden Schmelzpunkten dar, mit anderen Worten, da, wo die Lösung die Zusammensetzung eines Hydrats hat, geht die Löslichkeitskurve durch

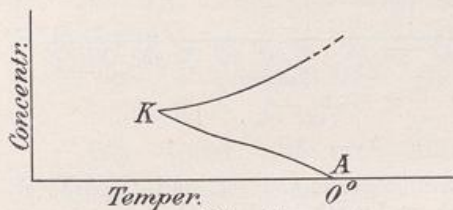


Fig. 71.

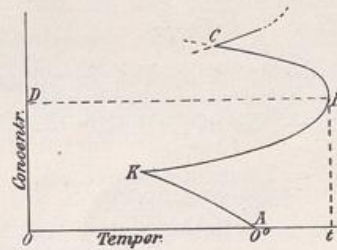


Fig. 72.

ein Temperaturmaximum. Fig. 72. Die Temperatur t ist also der Schmelzpunkt des Hydrats, das auf 100 Mole Wasser D Mole Anhydrit enthält. Zwischen dem Schmelzpunkt des reinen Hydrats B und demjenigen des Anhydrits oder des nächst wasserärmeren Hydrats liegt ein Temperaturminimum, ein eutektischer Punkt, der der Schnittpunkt zwischen den Löslichkeitskurven der beiden Verbindungen ist. Liegt dieser Schnittpunkt wie in Fig. 73 unter dem Schmelzpunkt, so wird letzterer labil und nur unter Umständen durch Überschreitung realisierbar, wie dies die punktierte Linie SBC andeutet.

Die Vorgänge, die bei solchen Systemen bei isobarer und isothermer Änderung sich abspielen können, wollen wir an zwei konkreten Fällen besprechen:

Fig. 74 gibt die Löslichkeitsverhältnisse des Natriumsulfats wieder. Das Natriumsulfat bildet, wie oben erwähnt, ein Hydrat mit 10 Molekülen Wasser, das sog. Glaubersalz. Der Punkt K ist der kryohydratische Punkt, wo Eis und Glaubersalz neben der gesättigten Lösung beständig sind. Die Linie KC ist die Löslichkeitslinie des Glaubersalzes, die Linie DE diejenige des Anhydrits. Die punktierten Teile dieser beiden Kurven bedeuten labile, durch Überschreitung realisierbare Zustände. Denken wir uns nun eine Lösung, deren Zusammensetzung dem Punkt t entspricht. Wir wollen dieselbe bei konstant gehaltenem Druck abkühlen; im Punkte c schneiden wir dann die Lösungslinie

des Glaubersalzes, es fällt festes Glaubersalz aus. Temperatur und Zusammensetzung ändern sich längs der Linie cK und im Punkte K kristallisiert bei konstanter Temperatur Eis und Glaubersalz in konstantem Verhältnis, bis alles fest ist. Wir sehen hier genau das gleiche

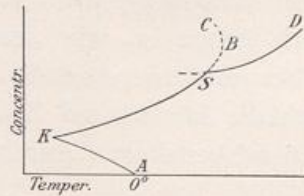


Fig. 73.

Erklärung zu Fig. 74.
 K = Kryohydratischer Punkt.
 Eis + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + Lösung.

KC = Löslichkeitskurve von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

DE = Löslichkeitskurve von Na_2SO_4 . — Schnittpunkt von KC und DE = Zersetzungspunkt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

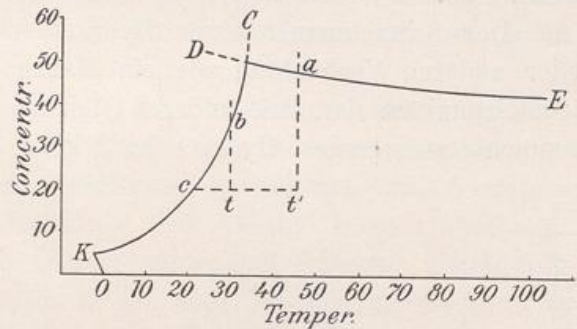


Fig. 74.

Verhalten wie bei den früher betrachteten binären Schmelzen. Wenn wir bei den Temperaturen t und t' dieselbe Lösung durch Wegpumpen des sich bildenden Wasserdampfes isotherm verdampfen, so wird dagegen folgendes eintreten: Wenn bei der Temperatur t' die Zusammen-

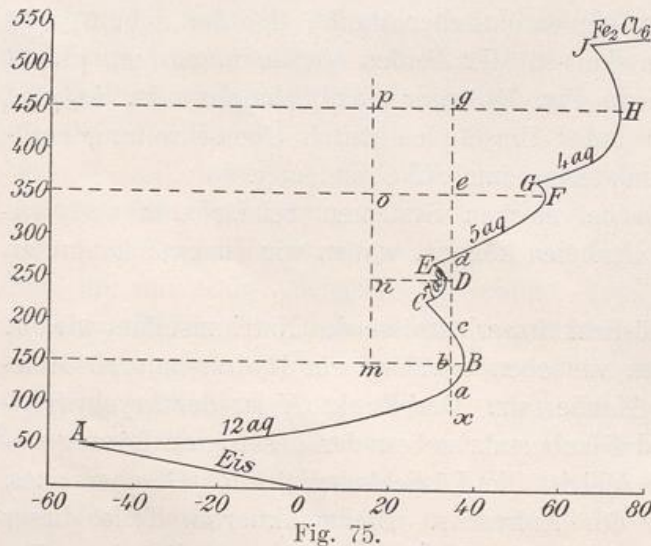


Fig. 75.

A = Kryohydr. Punkt:
 Eis + $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + Lösung.
 ABC = Löslichkeitskurve des $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
 B = echter Schmelzp. des $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
 CE = Löslichkeitskurve des $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 D = echter Schmelzp. des $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 EFG = Löslichkeitskurve des $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
 F = echter Schmelzp. des $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
 GHI = Löslichkeitskurve des $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
 H = echter Schmelzp. des $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
 IK = Teil der Löslichkeitskurve Fe_2Cl_6 .

setzung Punkt a erreicht hat, so fällt bei weiterer Verdampfung Anhydrit aus, bis alles Wasser entfernt ist. Bei der Temperatur t wird sich beim isothermen Verdampfen im Punkte b Glaubersalz abscheiden, bis

schließlich reines Glaubersalz übrig ist. Dieses Glaubersalz besitzt aber gleichfalls einen bestimmten Dampfdruck, es wird sich daher bei weiterer Verdampfung zersetzen unter Bildung von Anhydrit.

Einigermaßen verwickelte Verhältnisse können bei der isothermen Verdampfung in Fällen mit mehreren echten Schmelzpunkten auftreten. Fig. 75 stellt die Löslichkeitskurve des Eisenchlorids dar, welches vier Hydrate bildet, von denen jedes einen echten Schmelzpunkt besitzt. Die Bedeutung der Punkte ist ohne weiteres klar: *A* ist der kryohydratische Punkt, Eis-Hydrat $12aq$, *B* ist der echte Schmelzpunkt dieses Hydrats, *C* der eutektische Punkt der Hydrate 12 und $7aq$, *D* der Schmelzpunkt des letzteren, *E* der eutektische Punkt der Hydrate 7 und $5aq$, *F* der Schmelzpunkt des letzteren, *G* wieder ein eutektischer Punkt, *H* Schmelzpunkt des Tetrahydrats und *I* eutektischer Punkt zwischen diesem und dem Anhydrit.

Wir wollen nun eine Lösung, die die Zusammensetzung des Punktes *x* besitzt, isotherm verdampfen. Sie ändert sich demnach längs der Linie *xg*. Im Punkte *a* beginnt die Ausscheidung von Salz und zwar scheidet sich das Hydrat $12aq$ aus. Haben wir den Punkt *b* erreicht, so liegt sämtliches Eisenchlorid und Wasser in Form von festem Eisenchloriddodekahydrat vor. Wird dieses Dodekahydrat nun weiter isotherm entwässert, so beginnt es von neuem sich zu verflüssigen. Längs der Linie *bc* stehen Lösungen, die weniger Wasser enthalten als dem Dodekahydrat entspricht (also weniger als 12 Moleküle H_2O auf 1 Molekül Fe_2Cl_6) mit festem Dodekahydrat als Bodenkörper im Gleichgewicht. Ist der Punkt *c* erreicht, so ist alles wieder flüssig; dieser flüssige Zustand hält bei fortgesetzter isothermer Wasserentziehung an, bis der Punkt *d* erreicht ist und hier kristallisiert jetzt aus der Lösung Pentahydrat und im Punkt *e* ist alles als Pentahydrat erstarrt. Von nun ab bleibt alles fest, das Pentahydrat wird sich bei weiterer Entwässerung zu Tetrahydrat und dieses schließlich zu Anhydrit zersetzen. Wir sehen hier also die anfänglich eigentümlich erscheinende Tatsache, daß bei isothermer Entwässerung ein fester Stoff sich wieder verflüssigt.

Die Zersetzung von Hydraten.

Wenn wir ein Hydrat isotherm entwässern, so muß, solange dieses noch nicht vollständig zersetzt ist, der Druck unverändert bleiben. Das ist eine Tatsache, die sich ohne weiteres aus der Phasen-

regel ergibt. Ein solches sich zersetzendes Hydrat stellt ja ein System aus zwei Komponenten und drei Phasen dar, zwei festen (dem sich zersetzenden und dem entstehenden Hydrat) und einer Dampfphase. Bleiben wir bei unserem Beispiel des Eisenchlorids und nehmen wir die Entwässerung bei einer Temperatur t vor. Wir gehen von reinem Dodekahydrat aus (Punkt m). Der Druck bleibt konstant (p), während sich das Dodekahydrat allmählich zum Heptahydrat zersetzt. Im Augenblick, wo alles Dodekahydrat in Heptahydrat verwandelt ist (Punkt n), sinkt der Druck auf p' ; er bleibt nun bei weiterer Entwässerung wieder dauernd konstant, während sich das Heptahydrat zum Pentahydrat zersetzt. Im Punkte o haben wir reines Pentahydrat, der Druck sinkt plötzlich auf den Dampfdruck des letzteren p'' und bleibt nun wiederum konstant bis q , wo er plötzlich auf den Dampfdruckwert des Tetra-

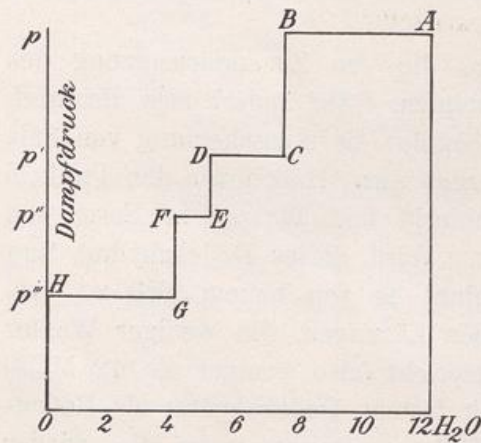


Fig. 76.

hydrats p''' herabsinkt und dieser bleibt, während sich das Tetrahydrat zum Anhydrit zersetzt, abermals unverändert, um in dem Augen-

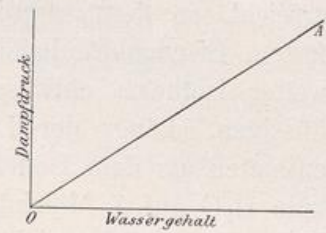


Fig. 77.

blicke, wo das letzte Tetrahydrat verschwindet, den Wert Null anzunehmen. Tragen wir in Fig. 76 nach oben die Dampfdrucke von rechts nach links die Zusammensetzung in Molen Wasser auf ein Mol Salz auf, so erhalten wir also für die isotherme Entwässerung von Hydraten die treppenförmige Linie $ABCDEF GHO$. Der Dampfdruck ändert sich sprunghaft beim Übergang eines Hydrats in das andere.

Diese sprunghafte Änderung wird nicht eintreten, wenn der feste Stoff imstande ist, Wasser nicht in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen, sondern innerhalb eines bestimmten Intervalles in kontinuierlich wechselnden Verhältnissen zu binden. Hier handelt es sich ja dann nach unserer Definition um eine Lösung und zwar um eine feste Lösung von Wasser und Salz.

Einen solchen Fall stellen die Zeolithe dar¹⁾. Die Zeolithe sind kristallisierte wasserhaltige Silikate, die jedoch das Wasser nicht in stöchiometrischem Verhältnis gebunden enthalten. Wir können die Zeolithe bekanntlich systematisch entwässern, ohne daß sie ihre Kristallform verändern oder sich trüben. Sie bilden während des ganzen allmählichen Entwässerungsprozesses nur eine Phase. Infolgedessen hat das System zwei Freiheiten. Der Druck kann bei konstant gehaltener Temperatur sich beliebig ändern und ist erst definiert, wenn die Zusammensetzung der festen Phase bestimmt ist. Die isotherme Entwässerung der Zeolithe würde also in einem Diagramm wie Figur 76 durch eine kontinuierliche nach Null abfallende Linie dargestellt werden, und zwar müßte diese Linie, wenn die Giltigkeit des Henryschen Gesetzes vorausgesetzt wird, eine Gerade sein (Fig. 77).

Bildung fester Lösungen von kristallisierten Salzen und Wasser dürfte keineswegs ein allzu seltener Fall sein. In neuester Zeit haben Allen u. Clement²⁾ nachgewiesen, daß im Tremolit das Wasser die gleiche Rolle spielt wie in den Zeolithen. Auch andere Amphibole, so Kupfferit, Aktinolit, Glaukophan und andere, enthalten nach diesen Untersuchungen Wassermengen von 1—3 Proz., die zweifellos als gelöstes Wasser anzusehen sind. Immerhin dürfte in den meisten Fällen die Mischbarkeit nur relativ gering sein. Eine so weitgehende Mischbarkeit, wie bei den Zeolithen, steht wohl bisher ziemlich einzelt da.

Die zahlreichen Fälle, wo amorphe Stoffe Wasser in größerer Menge aufnehmen, die Quellungserscheinungen, dürfen wir natürlich nach den von uns gegebenen Definitionen des amorphen Zustandes hier nicht hineinrechnen. Auf die Vorgänge bei der Entwässerung von Gallerten, z. B. der Kieselsäuregallerte und Tonerdegallerte werden wir im Kapitel 12 eingehend zurückkommen.

Dreistoffsysteme.

Sind zwei Stoffe in Wasser gelöst, so können wir natürlich auch dieses System wie jedes beliebige aus drei Komponenten bestehende behandeln. Solche ternäre Systeme haben wir ja im vorangegangenen Kapitel kennen gelernt.

1) Friedel, Bull. Soc. chim. 22 (1899), S. 86 und Bodländer, N. Jahrb. f. Min., Beil., Bd. 12, 52 (1899).

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 68, 317 (1910). Siehe auch Löwenstein, Zeitschrift f. anorg. Chem. 63, 69 (1908).

Für das Studium wäßriger Lösungen empfiehlt sich jedoch mehr eine andere Darstellungsweise, aus der gerade die Änderungen bei isothermer Verdampfung leicht zu ersehen sind.

Das isotherme Diagramm.

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem (Fig. 78) tragen wir die in einer bestimmten Menge Lösungsmittel (in unserem speziellen Fall Wasser) bei einer bestimmten Temperatur t gelöste Menge der einen Komponente A auf der Ordinate, die der anderen B auf der

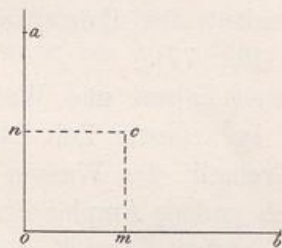


Fig. 78.



Fig. 79.

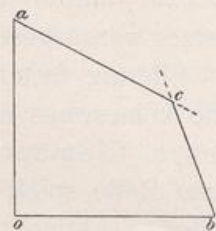


Fig. 80.

Abszisse ab (ausgedrückt in Molen auf 100 Mole Wasser). Die Punkte a und b würden dann an A bzw. B gesättigte Lösungen darstellen. Lösungen, die gleichzeitig A und B enthalten, werden durch einen beliebigen Punkt im Innern des von den Koordinaten eingeschlossenen Feldes gegeben sein. So stellt z. B. der Punkt c eine Lösung dar, die n Mole des Stoffes A und m Mole des Stoffes B in 100 Molen Wasser gelöst enthält.

Setzen wir zu der gesättigten Lösung eines Stoffes A in Wasser einen anderen Stoff B hinzu, so kann dreierlei eintreten: entweder die Löslichkeit wird durch diesen Zusatz nicht geändert, dann wird auch, wie leicht thermodynamisch zu beweisen ist, die Löslichkeit von B durch einen Zusatz von A nicht geändert. Dieser Fall wird im allgemeinen bei relativ schwer löslichen Stoffen eintreten.

Bei stärkeren Konzentrationen der Zusätze wird fast stets ein Einfluß zu beobachten sein und zwar wird die Löslichkeit erhöht oder erniedrigt werden können. Unter allen Umständen tritt zunächst eine Erniedrigung ein, wenn es sich um die Lösung von Elektrolyten handelt, die ein Ion gemeinsam haben, also z. B. Kaliumsulfat und Kaliumchlorid oder Natriumchlorid und Magnesiumchlorid. In diesem Fall geht die Notwendigkeit einer Erniedrigung aus dem Massenwirkungs-

gesetz ohne weiteres hervor¹⁾. Diese Forderung des Massenwirkungsgesetzes ist jedoch nur so lange gültig als der eine der beiden Stoffe in geringer Konzentration vorhanden ist; liegen beide gelösten Stoffe in relativ hohen Konzentrationen vor, so kann infolge von Komplexbildung die Forderung des Massenwirkungsgesetzes nicht mehr erfüllt sein, und es kann dann unter Umständen in der gemeinsamen Lösung jeder der beiden Stoffe löslicher sein als für sich allein.

Entsprechend diesen drei Möglichkeiten werden wir drei Typen von Systemen haben, die uns die Sättigungsverhältnisse bei Gegenwart von zwei Stoffen in der Lösung darstellen (Fig. 79—81). Die Linie ac deutet Sättigung an A an bei wachsenden Mengen des Stoffes B in der Lösung. Die Linie bc Sättigung an B bei wachsenden Mengen

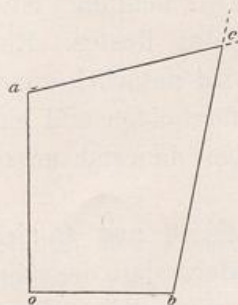


Fig. 81.

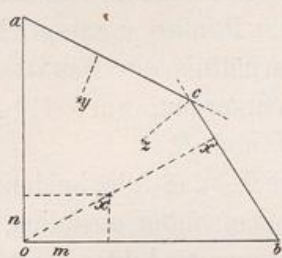


Fig. 82.

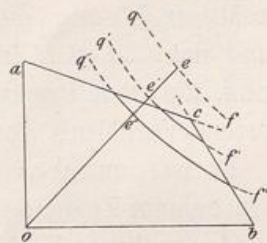


Fig. 83.

von A , der Punkt c gleichzeitige Sättigung an A und B ; er ist, wie leicht einzusehen, ein Punkt mit 2 Freiheiten: (3 Phasen, 1 flüssige, 2 feste, bei 3 Bestandteilen). Über diese beiden Freiheiten (Druck und Temperatur) ist jedoch verfügt, so daß der Punkt nunmehr als invariant zu betrachten ist.

Im Innern des Vierecks $oacb$ liegende Punkte entsprechen ungesättigten, außerhalb desselben liegende übersättigten Lösungen.

Betrachten wir nun eine Lösung, in der auf 100 Mole Wasser n Mole A und m Mole B enthalten sind (Fig. 82). Die Zusammensetzung einer solchen Lösung ist durch den Punkt x ausgedrückt, diese ist, wie man sieht, an beiden Stoffen ungesättigt. Wenn wir jetzt dieser Lösung isotherm Wasser entziehen, so muß sich der Punkt x in der Richtung auf die gebrochene Linie bca hinbewegen, und zwar muß das Verhältnis A und B dabei immer unverändert bleiben. Wie man leicht einsieht, muß sich also der Punkt x auf einer geraden

1) Es sei hier wegen Einzelheiten verwiesen auf das eingangs zitierte Werk von Rothmund, Kap. 9, S. 138 ff., sowie speziell Kap. 10, S. 167 ff.

Linie bewegen, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht, Im Augenblicke, wo die Linie oxx' den Punkt x' erreicht, d. i. die Lösungslinie von B schneidet, beginnt, falls Übersättigungen vermieden werden, der Stoff B sich auszuschcheiden. Dadurch verarmt naturgemäß die Lösung an B , das Verhältnis von A zu B verschiebt sich zu gunsten von A und die Löslichkeit ändert sich längs der Linie bc , bis der Punkt c erreicht ist. In diesem Augenblicke ist die Lösung an beiden Stoffen gesättigt und es fallen bei weiterer Entwässerung nebeneinander A und B in dem Verhältnis aus, in dem sie im Punkte c enthalten sind, bis sämtliches Wasser entfernt ist. Man sieht, daß hier bei der isothermen Einengung einer Lösung von zwei Komponenten in Wasser ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei der Erstarrung einer zweikomponentigen Schmelze: anfängliche Ausscheidung eines einzelnen Stoffes und dann Zusammenkristallisieren des Restes. Eine ungesättigte Lösung, die dem Punkte y entspricht, wird natürlich zuerst A und dann $A + B$ im Verhältnis des Punktes c abscheiden und eine Lösung, die dem Punkt z entspricht, nur $A + B$ bei dauernd unverändertem Verhältnis von A und B .

Es ist nun aber möglich, daß die beiden Stoffe A und B nicht nur in reinem Zustande nebeneinander ausfallen, sondern daß dieselben eine oder mehrere Verbindungen zu bilden imstande sind. Wir nehmen der Einfachheit halber nur die Existenz einer einzigen Verbindung an, die aus je einem Mol der beiden Stoffe A und B bestehen möge, deren Zusammensetzung also durch die Mittellinie oe (Fig. 83) gegeben ist. Die Löslichkeit dieses Doppelsalzes kann nun bei der betreffenden Temperatur größer sein als diejenige der Summe der Einzelkomponenten A und B , also etwa durch den Punkt e der Mittellinie gegeben sein. Durch einen Überschuß von A in der Lösung wird diese Löslichkeit längs der Linie eq , durch einen Überschuß von B längs der Linie ef verschoben, bleibt aber immer größer als die der Einzelkomponenten. In diesem Falle wird unter allen Umständen bei der gegebenen Temperatur das Doppelsalz in Berührung mit Wasser gegenüber den Einzelkomponenten labil sein, es muß beim Auflösen in Wasser in dieselben zerfallen. Eine zweite Möglichkeit ist die, daß zwar die Löslichkeit in reinem Wasser größer ist als diejenige der beiden Einzelkomponenten, bei Gegenwart von einem Überschuß einer der beiden Einzelkomponenten aber geringer wird, Linie $q'ef'$. Dann wird das Doppelsalz in reinem Wasser in die Komponenten zerfallen, nicht aber, wenn ein entsprechender Überschuß des Stoffes A in der Lösung enthalten ist. Schließlich kann natürlich auch die Löslichkeit des Doppel-

salzes geringer sein als diejenige der Einzelkomponenten, dann wird das Doppelsalz auch in reinem Wasser beständig sein (Linie $q''e''f''$). Die Gebiete, in denen Doppelsalz stabil ist, sind durch ausgezogene, diejenigen, in denen es labil ist, durch punktierte Linien angedeutet.

Bei der isothermen Entwässerung in Fällen, wo Doppelsalz möglich ist, können wir folgende Vorgänge beobachten:

I. Das Doppelsalz ist nur in Berührung mit einer Lösung beständig, die einen Überschuß an einer der Komponenten gegenüber der Zusammensetzung des Doppelsalzes enthält (Fig. 84). Die Zusammen-

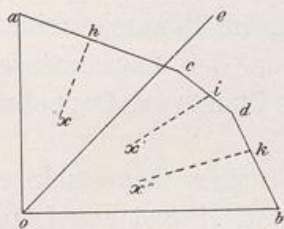


Fig. 84.

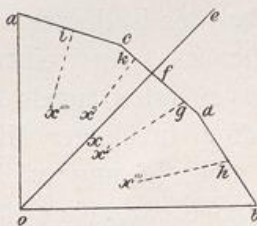


Fig. 85.

setzung der Lösung sei durch den Punkt x gegeben. Bei der isothermen Verdampfung ändern sich die relativen Mengen von A und B nicht, wir bewegen uns auf der Linie xh , deren Verlängerung durch den o -Punkt geht. Im Punkte h ist die Lösung an A gesättigt, dieses wird sich bei weiterer Verdampfung ausscheiden. Dadurch ändert sich die Zusammensetzung, die Lösung wird B -reicher, wir bewegen uns auf der Linie ac , bis in dem Punkte c gleichzeitige Sättigung an A und Doppelsalz vorliegt. Das Doppelsalz beginnt sich abzuscheiden, hierbei muß aber die Konzentration der Lösung ungeändert bleiben, da c bei gegebenem Druck und Temperatur invariant ist. Dies ist aber, da ja das Doppelsalz reicher an B ist als der Zusammensetzung der Lösung entspricht, nur möglich, wenn in dem Maße, wie das Doppelsalz sich abscheidet, das zuerst ausgeschiedene A wieder verschwindet, bis schließlich alles A wieder aufgelöst, also nur noch das Doppelsalz als Bodenkörper vorhanden ist, dann kristallisiert weiter Doppelsalz und die Zusammensetzung der Lösung ändert sich längs der Linie cd , bis im Punkte d gleichzeitige Sättigung an Doppelsalz und dem Stoff B besteht. Jetzt kristallisiert bei weiterer Eindampfung ein Gemisch von Doppelsalz und reinem B bei konstanter Zusammensetzung der Lösung, bis alles fest ist.

Hatte die Lösung die Zusammensetzung x' , so wird zuerst im Punkte i sich Doppelsalz abscheiden, die Lösung dadurch an A ver-

armen, ihre Zusammensetzung sich längs der Linie id ändern und im Punkte d wird ein Gemisch von Doppelsalz und dem Stoff B sich bei konstant zusammengesetzter Lösung abscheiden.

Hat schließlich die Lösung die Zusammensetzung x'' , so kristallisiert zuerst im Punkte k der reine Stoff B , dann im Punkte d ein Gemisch von B und Doppelsalz.

II. Das Doppelsalz ist in Berührung mit seiner reinen Lösung stabil (Fig. 85):

Die Lösung habe zunächst die Zusammensetzung x , d. h. sie enthält A und B im gleichen Verhältnis wie das Doppelsalz. Dann wird sich bei der isothermen Verdampfung im Punkte f reines Doppelsalz ausscheiden. Aus einer Lösung von der Zusammensetzung x' kristallisiert zuerst Doppelsalz, dann im Punkte d Doppelsalz neben reinem Stoff B in inniger Mischung.

Aus einer Lösung x'' kristallisiert zuerst Doppelsalz, dann im Punkte c Doppelsalz neben dem reinen Stoff A und aus Lösungen x''' und x'''' schließlich zuerst die reinen Stoffe B bzw. A und in den Punkten d bzw. c innige Mischungen von B bzw. A mit Doppelsalz.

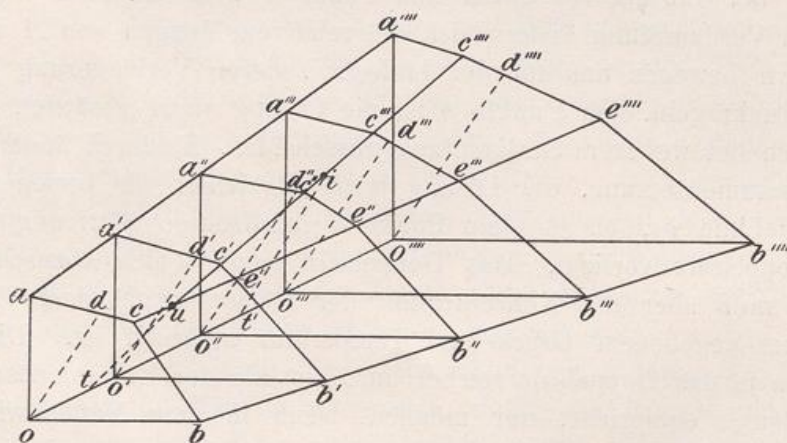


Fig. 86.

Die drei besprochenen Möglichkeiten, daß nämlich Doppelsalz überhaupt nicht in Berührung mit einer Lösung stabil ist, daß es mit derselben nur bei Überschuß der einen Komponente und schließlich, daß es mit seiner reinen Lösung stabil ist, können natürlich bei verschiedenen Temperaturen für das gleiche Stoffpaar auftreten.

Denken wir uns für eine größere Reihe von Temperaturen die Isothermen aufgestellt, aus Pappe ausgeschnitten und auf eine Temperaturachse aufgereiht, so erhalten wir ein Modell im Raume, wie es

Fig. 86 darstellt, welches uns nun erlaubt, das Verhalten von Dreistoffsystemen mit einer flüchtigen Komponente, entweder bei konstant gehaltener Temperatur und wechselnder Konzentration, oder bei konstant gehaltener Gesamtkonzentration und veränderlicher Temperatur zu erörtern.

Die punktierte Linie $od, o'd'$ usw. deutet die Zusammensetzung des Doppelsalzes an. Im Punkte u , also bei der Temperatur t , wird eben die Verbindung überhaupt stabil. Wir nennen t die Umwandlungstemperatur. Unterhalb derselben muß die Verbindung in Berührung mit Wasser unter allen Umständen in die Komponenten zerfallen. Die zum Punkt i der Linie uc''' gehörige Temperatur t' ist diejenige, wo die Verbindung bei Gegenwart einer Lösung von der gleichen Zusammensetzung eben stabil wird, wo sich also die Verbindung unzersetzt lösen kann, das Temperaturintervall tt' nennen wir das Umwandlungsintervall. Die Fläche $caa''''c''''u$ ist das Existenzgebiet des Stoffes A , die Fläche $uc''''e''''u$ diejenige der Verbindung und $bb''''e''''uc$ die Existenzfläche des reinen Stoffes B .

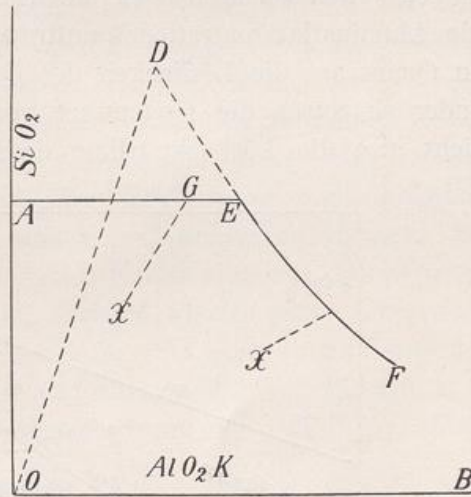


Fig. 87.

- A = Löslichkeit des reinen SiO_2 .
- AE = Löslichkeit der Kieselsäure bei wachsenden Mengen von AlO_3K .
- EF = Löslichkeit des Feldspats bei wechselnden Mengen von Kalialuminat und Kieselsäure.
- DO entspricht der Zusammensetzung des Feldspats.

Das granitische Magma.

In interessanter Weise sind die soeben ausgeführten Betrachtungen von E. Baur¹⁾ auf die Abscheidung von Gesteinen aus wasserhaltigen Magmen angewendet worden.

Baur untersucht wasserhaltige Schmelzen von SiO_2 und Alkali-aluminat. Diese beiden Komponenten können in verschiedenen Verhältnissen Verbindungen bilden und zwar das Kalialuminat: den Orthoklas $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$, den Leuzit $\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$ und den Kalinephelin SiO_4AlK ; das Natriumaluminat: den Albit und den Nephelin.

1) Kosmographie S. 77. Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 567.

Wir ziehen zunächst nur die wichtigsten Verbindungen, die Feldspate, in Betracht.

In dem Diagramm Fig. 87, das für eine hohe Temperatur t gelten möge, wollen wir nach oben die Kieselsäurekonzentrationen, nach rechts die Aluminatkonzentrationen auftragen. Der Punkt A deute Sättigung an Quarz an; die Löslichkeit des Quarzes nimmt Baur als wenig veränderlich durch die Gegenwart von Kalialuminat in der Lösung an, zieht also die Löslichkeitslinie desselben parallel zur Abszisse (AE).

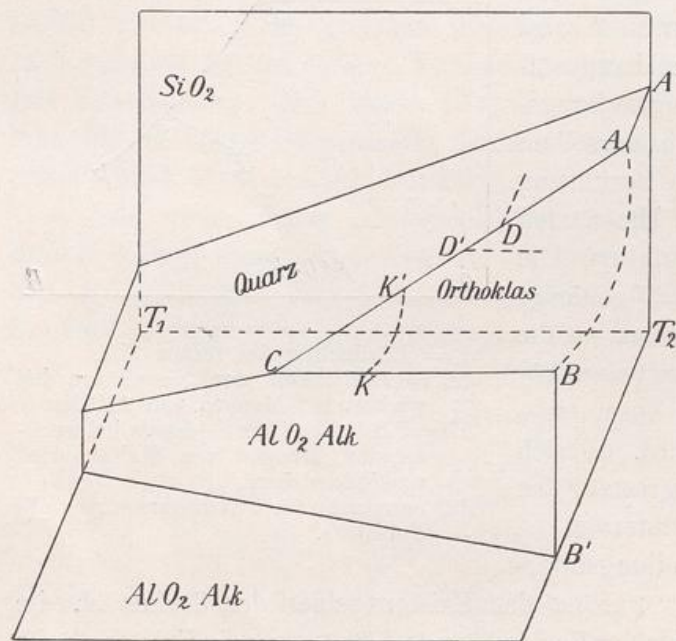


Fig. 88.

Die Löslichkeitslinie des Feldspates werde durch die Linie DEF dargestellt. Die Zusammensetzung des

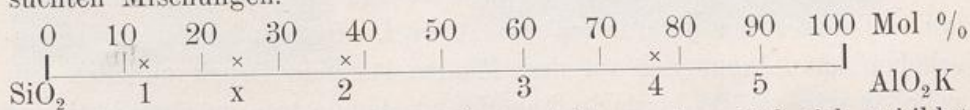
Feldspates wird durch die Linie OD dargestellt. (Das Verhältnis von Kieselsäure zu Aluminat im Feldspat ist gleich 3:1.) Wie man sieht, ist hiernach der reine

Feldspat neben Wasser unbeständig, er wird sich zersetzen müssen. Beständig ist er dagegen bei einer Zusammensetzung der Lösung,

die einen Überschuß an der Komponente B , d. i. Kalialuminat, hat. Es sei nun z. B. eine Lösung durch den Punkt X gegeben. Unterziehen wir dieselbe einer isothermen Einengung, so trifft sie im Punkt G die Lösungslinie des Quarzes, es wird sich Quarz ausscheiden müssen, bis die Zusammensetzung den Punkt E erreicht hat; in diesem Punkt beginnt die Abscheidung von Feldspat, der quarzreicher ist, als dem Punkt E entspricht. Es muß daher, während Feldspat kristallisiert, der zuerst abgeschiedene Quarz sich wieder auflösen. Ist er schließlich vollständig aufgezehrt, so kristallisiert nur noch Feldspat längs der Linie EF , während das Magma ständig basischer wird. Ist dagegen eine Lösung von der Zusammensetzung X' gegeben, so wird sich nur Feldspat abscheiden.

Da bei tieferen Temperaturen Feldspat gegen Wasser unbeständig ist und sich unter Quarzbildung kaolinisiert, so schließt Baur, daß das Beständigkeitsgebiet des Feldspates mit steigender Temperatur wachsen, bei tiefen Temperaturen dagegen vollständig verschwinden muß.

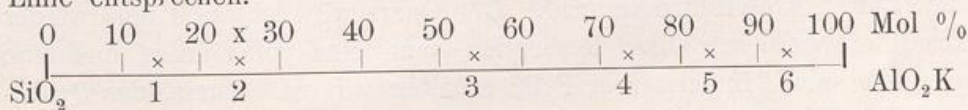
Gehen wir daher zum räumlichen Modell über (Fig. 88), so muß dasselbe eine analoge Form erhalten wie das soeben betrachtete Modell (Fig. 86). Das Feldspatgebiet wird durch eine nach tiefen Temperaturen hin spitzig verlaufende Fläche dargestellt. Nach oben hin könnte dieses Feld eventuell durch das Leucitfeld, nach unten durch das Kaliumnephelinfeld begrenzt sein, doch ist hierüber Sicheres nicht bekannt. Um nun einiges über die Grenzen des Feldspatfeldes zu erfahren, hat Baur Mischungen von Kieselsäure und Kaliumaluminat mit Wasser bei 520° in einer Stahlbombe erhitzt. Tragen wir auf einer Linie nach rechts die Mole AlO_2K nach links die Mole SiO_2 auf, so gibt uns der Punkt x die Zusammensetzung des Orthoklases an; die Punkte 1, 2, 3, 4 und 5 entsprechen den Zusammensetzungen der von Baur untersuchten Mischungen.



Mikroskopisch konnte nun festgestellt werden, daß sich gebildet hatten:

- In 1 Quarz neben einem nicht identifizierbaren kristallinen Stoff.
- In 2 Quarz neben Orthoklas.
- In 3 Quarz und vorherrschend Orthoklas.
- In 4 Orthoklas (neben amorpher Basis).
- In 5 Orthoklas (neben amorpher Basis und Kristallen, die mit Salzsäure gelatinierten).

Für Natriumaluminatschmelzen ergab sich bei Zusammensetzungen der Schmelze, die den Punkten 1, 2, 3, 4, 5 und 6 der nachstehenden Linie entsprechen.



- In 1 Quarz.
- In 2 Quarz.
- In 3 Quarz (teilweise Tridymit), Albit (zwillingslamelliert).
- In 4 Albit.
- In 5 und 6 Albit neben amorpher Basis und Kristallen, die mit Salzsäure gelatinierten.

Aus diesen Messungen scheint hervorzugehen, daß der Albit sowohl als auch der Orthoklas in Berührung mit reinem Wasser bei 520° nicht beständig sind, wohl aber bei Überschuß von Alkalialuminat. Für andere Temperaturen sind leider Versuche bisher nicht angestellt worden. Leucit konnte nicht gefunden werden; es ist anzunehmen, daß sein Beständigkeitsgebiet bei noch höheren Temperaturen liegt, wenn er überhaupt gegenüber Feldspat ein Stabilitätsgebiet besitzt, was natürlich keineswegs notwendig ist. Es muß hier allerdings bemerkt werden, daß das Modell nur einen vorläufigen Charakter hat. Zur quantitativen Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse reicht das vorliegende experimentelle Material noch keineswegs aus, wohl aber ist es vorzüglich geeignet zur Erläuterung der verschiedenen Möglichkeiten.

Wir können aus dem Modell von Baur nun folgende Schlüsse über die Ausscheidungsprodukte ziehen, die sich aus einem wäßrigen Magma von Quarz und Aluminat ergeben müssen.

Denken wir uns zunächst den Fall, daß eine quarzreiche Lösung bei konstanter Temperatur entwässert wird, wie dies beispielsweise geschehen kann, wenn der auf dem Magma lastende Druck plötzlich aufgehoben wird, z. B. durch Spaltenöffnung, dann wird zunächst Sättigung an Quarz auftreten und Quarz sich abscheiden, bis der Punkt *D* der Fig. 88 erreicht ist. Jetzt kann Feldspat neben Quarz kristallisieren und die zwischen den Quarzen freigebliebenen Lücken ausfüllen und wir erhalten ein Gestein, das die Struktur eines Porphyrs besitzt: idiomorphe Quarzeinsprenglinge in einer Grundmasse von Quarz und Feldspat. Vollzieht sich die isotherme Erstarrung bei einer Temperatur, die innerhalb des Umwandlungsintervalles liegt, dann wird, wie leicht einzusehen, sich zunächst Quarz ausscheiden. Im Punkte *K'* der Fig. 88 tritt Feldspat auf, der reicher an Kieselsäure ist, als der Zusammensetzung des Magmas entspricht, es ändert sich daher die Zusammensetzung des letzteren längs der Linie *K'K*, indem das Magma dauernd an Kieselsäure verarmt. Der Quarz wird labil und muß wieder resorbiert werden. Diese Resorption kann eine vollständige und eine partielle sein. In letzterem Falle erhalten wir ein Gestein, das Quarz- und Feldspateinsprenglinge enthält, von denen die ersteren jedoch stark abgerundete Kanten zeigen (Fig. 89). Die Grundmasse wird von Feldspat gebildet. Bei einer langsamen intratellurischen Erstarrung dagegen, wo also Dampf nicht entweichen kann, bewegen wir uns auf einer T_1T_2 parallelen Linie. Es kann nun entweder das Magma so kieselsäurereich sein, daß das Orthoklasfeld überhaupt nicht geschnitten

wird, dann erhalten wir nur Quarz, während Aluminat in der Mutterlauge bleibt oder es kann zunächst die Zusammensetzung einem Punkt



Fig. 89.
Unten magmatisch korrodierter Quarz, oben Feldspat in holokristalliner Grundmasse. Nach Linck, Tabellen der Gesteinskunde. Jena 1909.



Fig. 90.
Granitstruktur. Hypidiomorph-körnig. Vergr. 25mal. Nach Linck, Tabelle der Gesteinskunde.

der Orthoklasfläche entsprechen, dann wird dieser zuerst entstehen und wachsen, während das Magma quarzreicher wird. Im Punkte *D'* tritt dieselbe aus dem Orthoklasfeld aus, es scheidet sich Quarz ab. Der Feldspat wird unbeständig und kann wieder resorbiert werden. Baur sieht die Reste solcher resorbierter Feldspate in dem „quartz de corrosion“¹⁾. Die Struktur solcher Gesteine würde hypidiomorph körnig sein, die bekannte Struktur der Granite (Fig. 90).

Findet schließlich durch eine Kombination von Verdampfung und Abkühlung die Erstarrung längs der Linie *AC* statt, so treten gleichzeitig Feldspat und Quarz auf und führen zu der panidiomorphen Ausbildungsform, wie sie in den Ganggesteinen den Apliten und Peg-

1) Rosenbusch, Physiographie der massigen Gesteine, II, 1, S. 40, erklärt bekanntlich diesen Quarz, der den Anschein erweckt, als sei er durch eine Art Korrosion aus dem Feldspat entstanden, durch die Annahme, es habe die Quarzbildung eingesetzt, als die Feldspatbildung noch andauerte und es handle sich hier um idiomorphe Quarze, die randlich im Feldspat liegen und von diesem nur teilweise eingehüllt werden.

matiten und besonders gleichmäßig in den Schriftgraniten vorliegt. Je nach der Geschwindigkeit des Erstarrungsvorganges wird die Korngröße variieren. Einen besonders feinkörnigen Schriftgranit zeigt Fig. 91 in 25facher Vergrößerung.

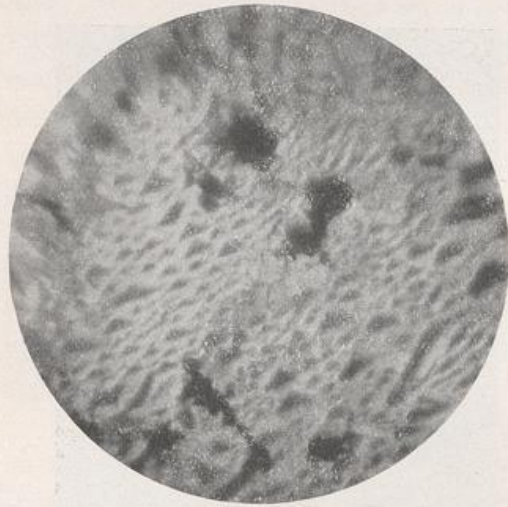


Fig. 91.
Schriftgranit. Vergr. 25mal.

Hervorzuheben ist, worauf auch Baur bereits hinweist, daß der Quarz in den Tiefengesteinen nicht deshalb letztes Ausscheidungsprodukt ist, weil er allein noch übrig, sondern weil er allein bei tiefer Temperatur beständig ist. Eine vollständige kristallinische Erschöpfung findet überhaupt nicht statt, stets bleibt basische Mutterlauge zurück, die Baur einer-

seits in der Alkalinität der Sprudelquellen und Geysire wiederzufinden meint, während sie andererseits in die Gesteinsdecke des in der Tiefe erstarrten Granitmagma eindringen und dort chemische Umwandlungen, Kontaktmetamorphosen, bewirken soll.

X. Vorlesung.

Die Untersuchungen van't Hoff's über die ozeanischen Salzablagerungen.

Literatur.

- Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre.
van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen.
Ders., Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Heft 1.
Everding, Deutschlands Kalibergbau. Festschr. z. X. allgem. deutschen Bergmannstage zu Eisenach, Berlin 1907. (Siehe hier auch die reichliche Literaturzusammenstellung, S. 138—183.)

Baur war der erste, der die im vorigen Kapitel geschilderte Betrachtungsweise zur Erklärung der Entstehung unserer plutonischen Gesteine herangezogen hat; er hat uns damit einen Weg gewiesen, den wir weiter beschreiten sollten und der uns sicher eine reiche Ernte verspricht.

So wäre z. B. das Stoffpaar: SiO_2 — MgO (letzteres ev. ganz oder teilweise durch FeO vertreten) in Wasser, geeignet uns Aufschluß über die Entstehung der Peridotite bzw. Pyroxenite und der den Peridotiten entsprechenden Ergußgesteine, der Pikrite, aus wäßrigen Magmen zu geben. Durch Kombination dieses Stoffpaares mit dem von Baur untersuchten würden wir zu den Gabbros und den ihnen entsprechenden Gang- und Ergußgesteinen, dem Diabas und Melaphyr, gelangen.

Leider ist der von Baur eingeschlagene Weg zur Erforschung von Eruptivgesteinen bisher von keiner Seite aufgenommen worden. Dagegen sind die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Methoden der Betrachtung wäßriger Lösungen in ausgedehntem Maße zur Verwendung gelangt bei der Untersuchung der wasserlöslichen Mineralien der Sedimentgesteine. Ja diese Methoden sind zum großen Teil erst

zu diesem Zwecke geschaffen worden. Es handelt sich hier um die Arbeiten von van't Hoff und seinen Schülern, an deren Spitze in erster Linie der Name Meyerhoffers hervorgehoben zu werden verdient.

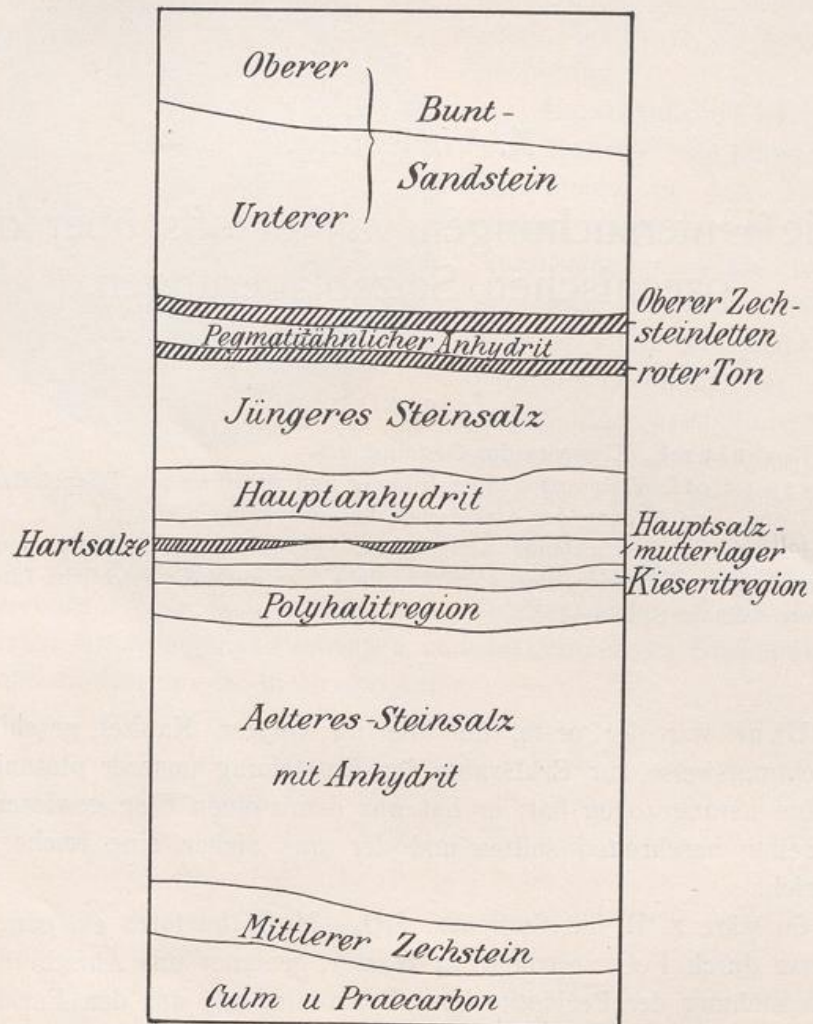


Fig. 92.

Idealprofil durch die Zechsteinlager. Staßfurter Typus. Nach Everding l. c. Taf. XI.

Diese Arbeiten haben sich zum Ziel gesteckt, die Entstehungsbedingungen der Mineralien und Mineralkombinationen aufzuklären, die die großen Salzlager des Staßfurter Beckens ausmachen.

Es steht jetzt wohl eindeutig fest, daß diese immensen Salzablagerungen, die sich bekanntlich über einen großen Teil Mitteldeutschlands erstrecken, der Überrest eines durch geologische Vorgänge von dem Ozean abgetrennten Binnenmeeres sind, dessen von den

Flüssen zugeführter Salzgehalt sich infolge der Verdunstung immer mehr anreicherte, bis schließlich Sättigung eintrat und die Salze sich abzuscheiden begannen, während das Meer selbst allmählich der Eintrocknung anheimfiel. Die Verbindung mit dem Ozean dürfte zu wiederholtenmalen wieder hergestellt und wieder unterbrochen worden sein, und wir unterscheiden demnach Ablagerungen mehrerer (hauptsächlich zweier) Perioden ¹⁾.

Die Figur 92 zeigt Ihnen das bekannte Profil der Stafffurter Lagerstätten. Einzelheiten über die Natur der hier auftretenden Mineralien sind Ihnen aus den mineralogischen Vorlesungen bekannt, auch möchte ich in dieser Beziehung nochmals auf die erwähnte Literatur verweisen.

Wir wollen hier auf die Untersuchungen van't Hoff's in aller Kürze eingehen; eine ausführliche Behandlung derselben verbietet sich durch die Knappheit der zur Verfügung stehenden Zeit und durch den Umstand, daß er selbst in seiner erwähnten Schrift von denselben in klarer und faßlicher Weise Bericht gegeben hat. Die Lektüre dieser Arbeiten kann nicht dringend genug empfohlen werden.

Einleitende Untersuchungen.

Die Ausgangsprodukte, um die es sich bei den Untersuchungen zunächst handelte, waren: das Magnesiumchlorid, das Kaliumchlorid, das Kaliumsulfat und das Magnesiumsulfat. Wir sehen, daß es vier Stoffe sind, von denen je ein Paar ein Ion gemeinsam haben.

Das Verhalten dieser Stoffe wurde bei 25° studiert. Bei dieser Temperatur sind zwischen den einzelnen Stoffpaaren folgende Verbindungen möglich: Das Magnesiumchlorid $MgCl_2, 6H_2O$, mineralogisch als Bischoffit bekannt, bildet mit Kaliumchlorid (Sylvin) zusammen den Carnallit $MgCl_2, KCl, 6H_2O$; das Kaliumsulfat bildet mit dem Magnesiumsulfat zusammen den Schönit $MgK_2(SO_4)_2, 6H_2O$. Das Magnesiumsulfat selbst ist bei 25° in Gegenwart von Wasser nur als Heptahydrat, mineralogisch als Reichardtit bezeichnet, beständig, bei Gegenwart von viel Magnesiumchlorid in der Lösung geht dieses jedoch infolge der entwässernden Wirkung des letzteren in das in der Natur nicht vor-

1) Siehe hierüber: Ochsenius, Ozeanische Barrenwirkungen. Zeitschr. f. prakt. Geol. 1893, 189 ff. u. 217 ff. — Joh. Walther, Einleitung in die Geologie, Jena 1893, 780—800. — Ochsenius, Bildung der Kalilager. „Industrie“, Jahrg. 1897. — E. Fraas, Bildung der german. Trias. Jahreshefte der Verh. f. Naturk. in Württemberg 1899, 66, sowie die vorzüglich einfache Darstellung in Rinne, Praktische Gesteinskunde S. 249.

kommende Magnesiumsulfat-Hexahydrat über. Eine Verbindung zwischen Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat besteht nicht, ebensowenig eine Verbindung zwischen Kaliumsulfat und Kaliumchlorid.

Es werden zunächst die Zweistoffsysteme studiert und zwar in der Art, daß die Löslichkeiten der reinen Stoffe und diejenigen Punkte, wo entweder die Lösung an beiden Stoffen zugleich oder an je einem Stoff und der betreffenden Verbindung gesättigt ist, bestimmt werden, und zwar bei 25°. Die so fixierten, für gegebenen Druck und gegebene Temperatur invarianten Punkte werden durch gerade Linien miteinander verbunden. Die geraden Linien sind, wie van't Hoff ausdrücklich hervorhebt, bis zu einem gewissen Grade willkürlich, in Wahrheit verlaufen dieselben wohl meist gekrümmt, doch ist der hierdurch bedingte Fehler zweifellos nicht sehr bedeutend.

Die einzelnen Zweistoffsysteme.

Die Verhältnisse Magnesiumchlorid-Kaliumchlorid neben Wasser sind in Fig. 93 aufgetragen. Das Magnesiumchlorid bildet bei 25° ein Hydrat mit sechs Molekülen Wasser, das eine ziemlich bedeutende Löslichkeit besitzt; das weit weniger lösliche Kaliumchlorid bildet kein Hydrat. Der Carnallit ist in Berührung mit einer Lösung gleicher Zusammensetzung unbeständig; eine gesättigte Carnallitlösung wird in ihre Komponenten zerfallen müssen. Kaliumchlorid wird sich abscheiden, Magnesiumchlorid in der Lösung verbleiben und dies sich so lange fortsetzen, bis die Zusammensetzung des Punktes *E* der Fig. 93 erreicht ist, das System also wesentlich reicher an Magnesiumchlorid ist, als der Zusammensetzung des Carnallits entspricht.

Ich projiziere Ihnen hier eine Küvette mit Wasser, in das ich in einem Drahtgeflecht einen Carnallitkristall bringe. Sie sehen die Carnallitlösung sich in Schlieren vom Kristall ablösen, die zu Boden sinken, aber noch bevor sie den Boden erreicht haben, kleine Würfel von Chlorkalium ausscheiden, die allmählich wachsen und wenn sie unten anlangen, bereits eine recht beträchtliche Größe besitzen (Fig. 94).

Die Linie, die der Zusammensetzung des Carnallits entspricht, ist die punktierte Linie *Oa* der Figur, die den Winkel *AOB* halbieren muß.

Der Carnallit ist in seinem ganzen Existenzbereich bei sämtlichen Temperaturen nur bei einem Überschuß von Magnesiumchlorid in der Lösung stabil. Unterhalb -21° und oberhalb $+167,5^{\circ}$ ist dagegen Carnallit überhaupt nicht in Berührung mit Wasser beständig. Das

Magnesiumchlorid bildet bei tieferen Temperaturen noch Hydrate mit 8 und 12, bei höheren noch solche mit 4 Molekülen Wasser. Das gesamte für alle möglichen Temperaturen bis zum Siedepunkt der einzelnen Lösungen gültige räumliche Modell des Systems Kaliumchlorid-

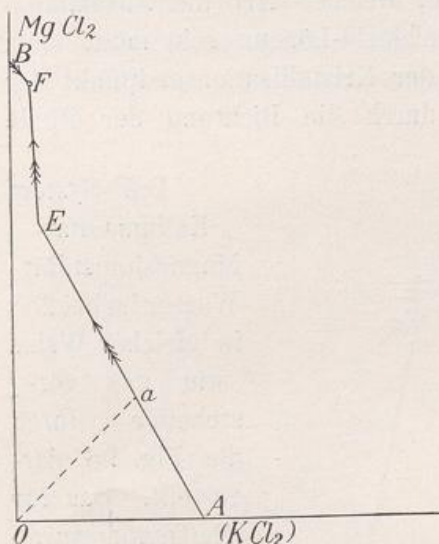


Fig. 93.



Fig. 94.

Abscheidung von Kaliumchloridwürfeln aus Carnallit bei Berührung mit Wasser.

Erklärung für Fig. 93.

- BF* = Löslichkeitslinie des $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.
- FE* = Löslichkeitslinie des Carnallits.
- EA* = Löslichkeitslinie des $(KCl)_2$.
- Oa* entspricht der Zusammensetzung des Carnallits.

Magnesiumchlorid-Wasser wird durch die Fig. 95 dargestellt, eine nähere Erläuterung derselben erscheint überflüssig¹⁾.

Uns interessiert zunächst nur der bei 25° durch dieses Modell gelegte isotherme Schnitt, der eben durch die Fig. 93 dargestellt war. Zur Fixierung der invarianten Punkte A, E, F, B dienen folgende Analysenzahlen:

Lösung gesättigt an:	Mole Gelöstes auf 1000 Mole Wasser	
	(KCl) ₂	MgCl ₂
A Chlorkalium	44	—
B Chlormagnesium 6 H ₂ O, (Bischoffit)	—	108
E Chlorkalium + Carnallit	5,5	72,5
F Chlormagnesium, 6 H ₂ O + Carnallit	1	105

Aus einer Lösung, deren Zusammensetzung z. B. einem Punkt der Linie *Oa* entspricht, wird, wie leicht einzusehen, bei der isothermen Einengung zuerst im Punkte *a* Kaliumchlorid, dann im Punkte *E* Carnallit sich ausscheiden müssen, und da dieser reicher an Kaliumchlorid ist, als der Zusammensetzung des Punktes *E* entspricht, so wird

1) Über die Einzelheiten s. Findlay, Die Phasenregel, S. 178 ff. van't Hoff u. Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. (1898), 27, 75, (1899), 30, 86.

durch die Ausscheidung des Carnallits die Zusammensetzung längs der Linie *EF* verschoben werden müssen. Dies ist aber erst möglich, wenn das gesamte vorher ausgeschiedene *ClK* wieder resorbiert worden ist. Schließlich wird im Punkte *F* Magnesiumchlorid und Carnallit gleichzeitig kristallisieren. Ganz gleichgültig, welcher Art die Zusammensetzung einer Kaliumchlorid-Magnesiumchlorid-Lösung sein mag, stets wird bei der isothermen Eindampfung der Kristallisationsendpunkt der Punkt *F* sein. Dieser Tatsache soll durch die Richtung der Pfeile Ausdruck gegeben werden.

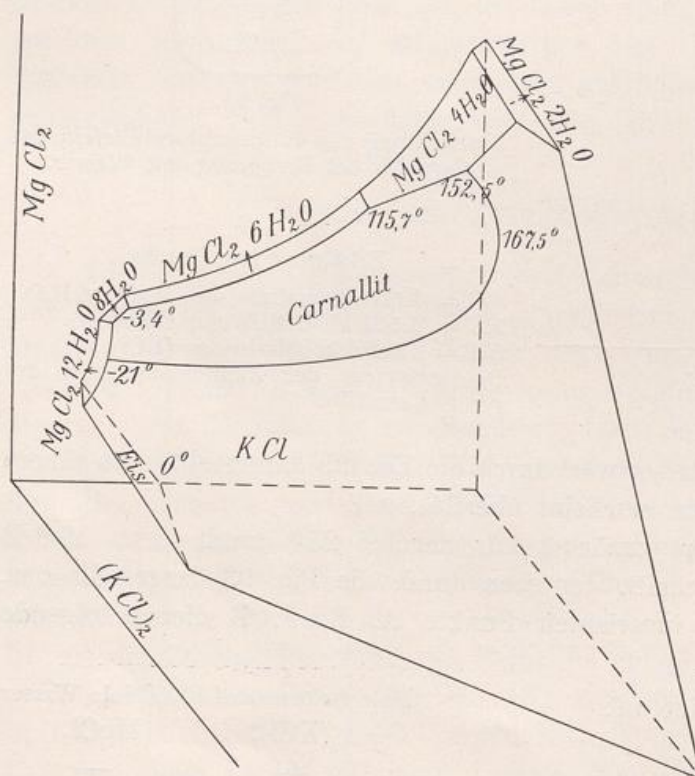


Fig. 95.

Das System Kaliumsulfat-Magnesiumsulfat-Wasser ist bei 25° in gleicher Weise wie das vorstehende durch die Fig. 96 dargestellt. Das für alle Temperaturen gültige räumliche Modell befindet sich in Fig. 97 wiedergegeben¹⁾. Wir sehen, daß hier das Magnesiumsulfat in Form zweier Hydrate vorkommt und daß zwei Verbindungen existieren, der Schönit

und der sog. Kaliastrakanit, ein wegen seiner hohen Bildungstemperatur in der Natur nicht vorkommendes, dem gewöhnlichen Natriumstrakanit analoges Salz von der Zusammensetzung $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

Bei unserem 25°-Schnitt treten das Magnesiumsulfat nur als Reichardt (Heptahydrat) und als Verbindung nur der Schönit auf. Kristallisationsendpunkt ist in allen Fällen der Punkt *J*, in dem Schönit und Reichardt neben der Lösung beständig sind.

1) Einzelheiten siehe bei van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 75.

Das System Magnesiumsulfat-Magnesiumchlorid bei 25° ist durch die Fig. 98 dargestellt. Hier existieren, wie erwähnt, Magnesiumsulfat-heptahydrat, Linie *CH*, bei höherem $MgCl_2$ -Gehalt Magnesiumsulfat-hexahydrat Linie *HG* und Magnesiumchloridhexahydrat Linie *GB*. Kristallisationsendpunkt ist in allen Fällen der Punkt *G*.

Das System Kaliumsulfat-Kaliumchlorid bei 25° schließlich findet sich in Fig. 99. Es besteht keinerlei Verbindung. Der Punkt *L*, in dem

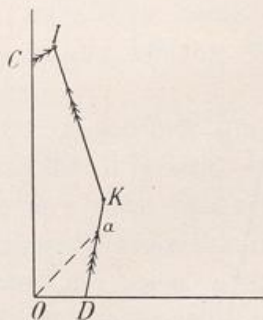


Fig. 96.

C = Sättigung an $MgSO_4, 7 H_2O$.
I = Sättigung an $MgSO_4, 7 H_2O +$
 Schönit.
K = Sättigung an Schönit + K_2SO_4 .
D = Sättigung an K_2SO_4 .

die Lösung gleichzeitig an Sulfat und Chlorid gesättigt ist, ist natürlich Kristallisationsendpunkt.

Die Werte der ausgezeichneten Punkte *B*, *G*, *H*, *C*, *I*, *K*, *D*, *L*, *A* werden durch folgende Analysenzahlen gegeben:

Sättigung an:	Mole Gelöstes auf 1000 Mole Wasser:			
	$(KCl)_2$	$MgCl_2$	$MgSO_4$	K_2SO_4
<i>A</i> Chlorkalium	44	—	—	—
<i>B</i> Bischoffit	—	108	—	—
<i>C</i> Reichardt	—	—	55	—
<i>D</i> Kaliumsulfat	—	—	—	12
<i>G</i> Bischoffit + $MgSO_4, 6 H_2O$	—	104	14	—
<i>H</i> Reichardt + $MgSO_4, 6 H_2O$	—	73	15	—
<i>I</i> Reichardt + Schönit	—	—	58,5	5,5
<i>K</i> Kaliumsulfat + Schönit	—	—	22	16
<i>L</i> Kaliumsulfat + Sylvin	42	—	—	1,5

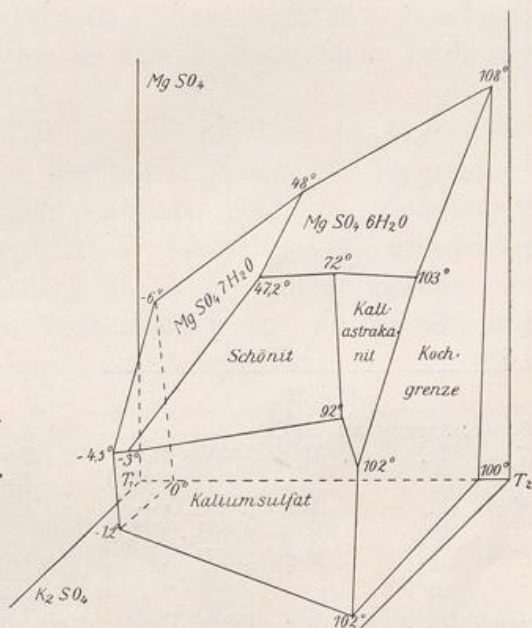


Fig. 97.

Sind alle vier Salze KCl , MgCl_2 , MgSO_4 und K_2SO_4 gleichzeitig im Wasser gelöst, so liegt ein System aus fünf Komponenten vor, von denen jedoch nur vier unabhängig sind. Denn ist die Konzentration dreier der oben angeführten Salze, sowie die Gesamtkonzentration bestimmt, so ist auch die Konzentration des vierten Salzes eindeutig festgelegt. Haben wir z. B. die Konzentrationen von KCl , MgCl_2 und MgSO_4

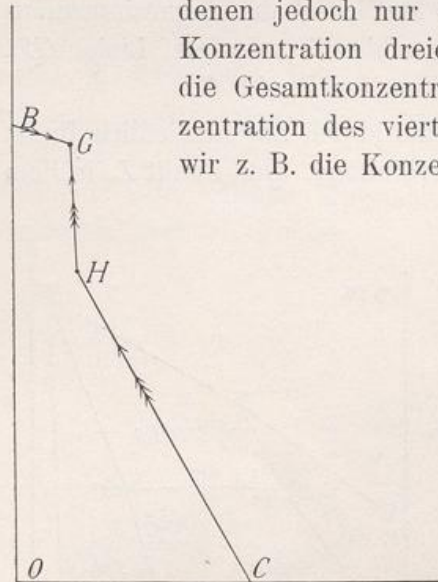


Fig. 98.

- $B =$ Sättigung an MgCl_2 .
 $G =$ „ „ $\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 $H =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 $C =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

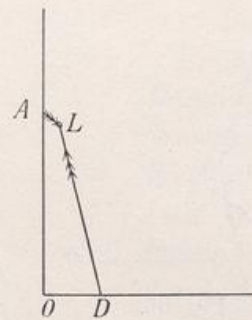
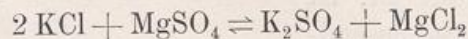


Fig. 99.

- $A =$ Sättigung an KCl .
 $D =$ „ „ K_2SO_4 .
 $L =$ „ „ $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$.

gewählt, so ist der vierte Bestandteil durch das Gleichgewicht:



seiner Art nach und seiner Konzentration nach durch das Massenwirkungsgesetz definiert¹⁾.

Wir tragen die Sättigung an jedem einzelnen der Salze auf die vier Kanten eines regelmäßigen halben Oktaeders vom gemeinsamen Oktaëderwinkel aus auf.

Gleichzeitige Sättigung an zwei Salzen wird dann durch einen

1) Prinzipiell ist es unrichtig von der Konzentration der Salze in der Lösung zu reden, denn diese sind ja in der Lösung zum größten Teil in ihre Ionen dissoziiert. Natürlich ändert das an der Tatsache, daß das System aus 4 Komponenten besteht, nichts. Ist die Konzentration, z. B. der Kalium-, Magnesium- und Chlorionen sowie die Gesamtkonzentration der Lösung (also die Konzentration des Wassers) gegeben, so ist auch mithin die Konzentration des vierten, des Sulfations, gegeben sowie die Konzentration der undissoziierten Bestandteile, da einerseits keine freien Ladungen, d. h. keine Anionen oder Kationen existieren können, zu denen nicht die entsprechenden Mengen von Kationen oder Anionen vorhanden sind und anderer-

Punkt in der Oktaëderfläche und gleichzeitige Sättigung an drei Salzen durch einen Punkt im Inneren des Oktaëders angegeben.

Statt des räumlichen Modells benutzt man die Projektion auf die untere Ebene. Wir erhalten dann ein rechtwinkeliges Koordinatenkreuz, dessen Mittelpunkt der gemeinsame Oktaëderwinkel ist (Punkt *O* der Fig. 100). Die vier oben gegebenen Zweistoffsysteme (Fig. 93, 96, 98, 99) füllen je einen Quadranten aus und bedingen die äußere Umrandung *A E F B G H C I K D L* der Figur. Die Existenzgebiete der einzelnen möglichen Salze bei gleichzeitiger Gegenwart von allen vier Stoffen in der Lösung werden also im Innern dieser Figur zu liegen kommen.

Da es sich hier um ein System aus vier Komponenten handelt, so ist dasselbe invariant, wenn (bei gegebenem Druck und Temperatur) drei feste Phasen neben der Lösung vorhanden sind. Zur Bestimmung der Existenzgebiete der einzelnen Salze werden daher diese invarianten Systeme, in denen also die Lösung an je drei Salzen gesättigt ist, synthetisch dargestellt und die Zusammensetzung der betreffenden Lösungen analysiert. Die Ergebnisse der Analyse sind die folgenden:

Punkt der Fig. 100	Sättigung an	Mole Gelöstes in 1000 Molen Wasser.		
		(KCl) ₂	MgCl ₂	MgSO ₄
M	Sylvin, K ₂ SO ₄ , Schönit	25	21	11
N	Sylvin, Reichardt, Schönit	9	55	16
P	Sylvin, Reichardt, MgSO ₄ ·6H ₂ O	8	62	15
Q	Sylvin, Carnallit, MgSO ₄ ·6H ₂ O	4,5	70	13,5
R	Bischoffit, Carnallit, MgSO ₄ ·6H ₂ O	2	99	12

Durch Eintragen in die Raumfigur und Projektion auf die Ebene werden diese Punkte in der Figur untergebracht und durch gerade Linien miteinander verbunden. Auf diese Weise wird die Figur in Felder geteilt, von denen ein jedes das Existenzgebiet eines der Salze darstellt. Längs der verbindenden Linien sind je zwei und in den Punkten je drei Salze neben der Lösung beständig.

seits das Verhältnis zwischen dissoziiertem und undissoziiertem Bestandteil durch das Massenwirkungsgesetz geregelt ist. Also

$$\frac{C_{\text{An.}} \times C_{\text{Kat.}}}{C_{\text{Und.}}} = K.$$

Da aber für jedes bei der isothermen Einengung sich abscheidende Salz sofort der undissoziierte Anteil aus den Ionen wieder nachgeliefert wird, so können wir solche Ionenlösungen genau so behandeln, wie wenn sie Lösungen der vier undissoziierten Stoffe wären.

Um aus dieser Figur das Verhalten einer Lösung von beliebiger Zusammensetzung beim isothermen Verdampfen ableiten zu können, müssen wir zunächst diejenigen Punkte eintragen, die der Sättigung an jedem einzelnen Salze entsprechen. Für die vier Einzelkomponenten $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 und KCl sind dies natürlich die vier Achsenpunkte A, B, C, D . Für die anderen drei möglichen Stoffe liegen aber diese Sättigungspunkte außerhalb ihres Existenzgebietes. So würde eine (nicht existenzfähige) gesättigte Carnallitlösung durch den Punkt c , eine reine $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung durch den Punkt m , eine reine gesättigte Schönitlösung durch den Punkt s ausgedrückt werden¹⁾.

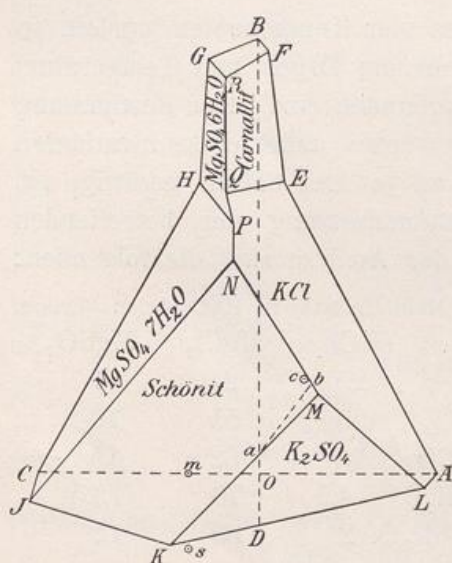


Fig. 100.

- $B =$ Sättigung an $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- $A =$ „ „ $(\text{KCl})_2$.
- $C =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- $D =$ „ „ K_2SO_4 .
- $F =$ „ „ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Carnallit}$.
- $E =$ „ „ $\text{Carnallit} + (\text{KCl})_2$.
- $L =$ „ „ $(\text{KCl})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$.
- $K =$ „ „ $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Schönit}$.
- $J =$ „ „ $\text{Schönit} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- $H =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- $G =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- $R =$ „ „ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Carnallit}$.
- $Q =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Carnallit} + (\text{KCl})_2$.
- $P =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + (\text{KCl})_2$.

- $N =$ Sättigung an $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + (\text{KCl})_2 + \text{Schönit}$.
- $M =$ „ „ $(\text{KCl})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Schönit}$.

Denken wir uns nun eine Lösung, deren Zusammensetzung einem Punkte des Schönitfeldes entspricht und lassen wir dieselbe isotherm verdampfen, so wird sich zunächst Schönit ausscheiden und dadurch die Zusammensetzung der Lösung sich gradlinig von der Zusammensetzung des

1) Man findet diese Punkte, indem man die Lösungslinie des betreffenden Salzes verlängert, bis sie die Linie schneidet, die ihrer Zusammensetzung entspricht, also z. B. die Lösungslinie JK des Schönits über K hinaus verlängert, bis sie die Halbierungslinie des Winkels $CO D$ schneidet. Denn da der Schönit aus einer gleichen Anzahl Mole K_2SO_4 und MgSO_4 besteht, so entspricht diese Halbierungslinie seiner Zusammensetzung. Der Punkt m wird durch Verlängerung der Linie GH gefunden, er muß auf der Linie CO liegen, da diese der Zusammensetzung des MgSO_4 entspricht.

reinen Schönits entfernen. Die Änderung, die jede beliebige Lösung, deren Zusammensetzung einem Punkte des Schönitfeldes entspricht, durchmachen wird, wird durch eine von den Linien gegeben sein, die von dem Punkte s als Mittelpunkt ausgehend strahlenförmig das Schönitfeld durchziehen. Das Gleiche gilt für die übrigen Felder. Wir nennen diese Linien nach van't Hoff die Kristallisationswege. Figur 101 zeigt uns die Kristallisationswege für alle beteiligten Salze.

Die Kristallisationsbahnen.

Bei der Betrachtung der Vorgänge, die wir beobachten werden, wenn wir eine Lösung von beliebiger Zusammensetzung isotherm eindampfen, wollen wir nun die Annahme machen, daß der entstehende Bodenkörper dauernd entfernt wird, eine Annahme, die den in der Natur tatsächlich herrschenden Verhältnissen, wo ein großes Tiefseebecken langsam verdunstet, am besten entspricht, denn hier sinken die entstehenden Salze alsbald zu Boden und eine Durchrührung der Lösung findet nur in äußerst geringem Maße statt.

Wenn wir nun eine Lösung beliebiger Zusammensetzung eindampfen und das dieser Zusammensetzung entsprechende Salz sich ausscheidet, so entfernen wir uns, wie besprochen, auf einem der Kristallisationswege vom Kristallisationsmittelpunkt, bis wir an die Grenze des betreffenden Existenzgebietes gelangen. Hier kann nun zweierlei eintreten, entweder es kristallisieren die beiden in dieser Grenze möglichen Salze zusammen aus, oder wir gelangen in das Existenzgebiet des nächsten Salzes und es kristallisiert nur dieses aus.

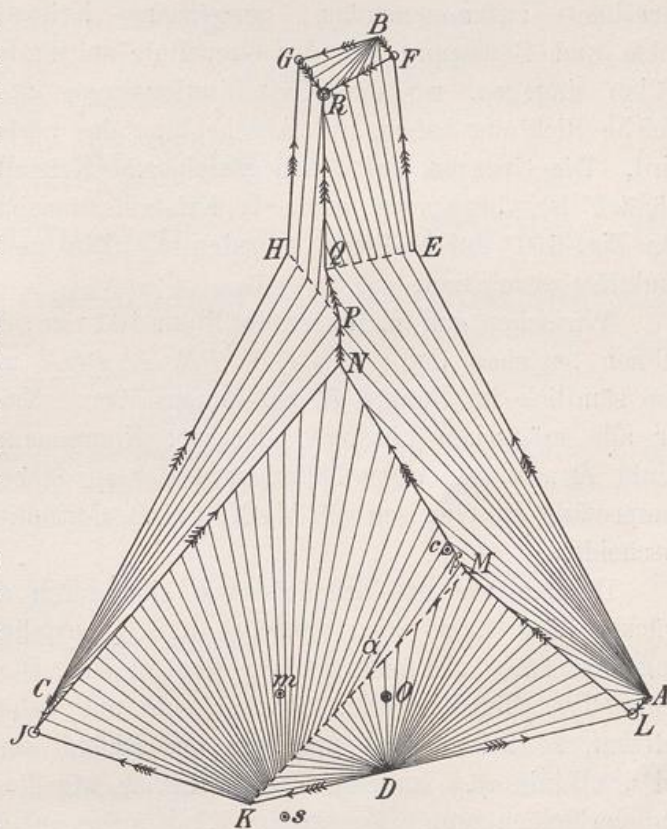


Fig. 101.

Wir sehen leicht ein, daß auf solchen Grenzen, in denen die Kristallisationswege der benachbarten Felder (vom Zentrum derselben aus gerechnet) zusammenstoßen, gemeinsame Kristallisation der beiden Salze und Bewegung auf der Grenzlinie stattfinden muß; in solchen Fällen dagegen, wo die Kristallisationswege im nächsten Feld die gleiche Richtung haben, nur Abscheidung des nächsten Salzes erfolgen wird. Die Grenzen, auf denen gemeinsame Kristallisation zweier Salze möglich ist, bezeichnet man als Kristallisationsbahnen. Sie sind in der Fig. 101 durch Pfeile angedeutet. Die anderen Grenzen sind punktiert gezeichnet.

Wir sehen, daß im Innern der Figur 101 vier solcher Kristallisationsbahnen bestehen und zwar GR , FR , $INPQR$ und $LMNPQR$, die also sämtlich im Punkte R zusammenstoßen. Kristallisationsendpunkt für alle möglichen Lösungen der vier Komponenten wird daher der Punkt R sein. In allen Fällen wird sich aus einer solchen Lösung als Endprodukt ein Gemisch von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Carnallit und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ abscheiden.

Denken wir uns beispielsweise eine durch den Punkt O ausgedrückte Lösung, so wird zunächst K_2SO_4 ausfallen, die Lösung sich längs der Linie Oa ändern bis a erreicht ist. Die Grenzlinie KM ist keine Kristallisationsbahn. Denken wir uns daher das Kaliumsulfat entfernt, so kristallisiert nunmehr nur Schönit und wir bewegen uns auf der Linie $a\beta$. Im Punkte β erreichen wir die Kristallisationsbahn und verbleiben nun bei weiterem Eindampfen auf derselben; es werden also nun dauernd zwei Stoffe zugleich ausfallen und zwar zunächst Kaliumchlorid und Schönit (MN), Kaliumchlorid und Reichardt (NP), Kaliumchlorid und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (PQ), Carnallit und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (QR) und schließlich im Kristallisationsendpunkt R Carnallit, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und Bischoffit in konstantem Verhältnis, bis alles fest ist.

Wir haben heute die Grundlagen der van't Hoff'schen Arbeiten kennen gelernt und werden nun ohne Schwierigkeiten das kompliziertere System verstehen können, vermittels dessen van't Hoff den tatsächlich herrschenden Verhältnissen gerecht zu werden sucht.

XI. Vorlesung.

Die Untersuchungen van't Hoff's über die ozeanischen Salzablagerungen (Fortsetzung).

Literatur.

van't Hoff: Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, 1. u. 2. Heft.
H. Precht: Die norddeutsche Kaliindustrie; herausgegeben von Ehrhardt.
Ders., Sekundäre Salzbildungen im Kalisalzlager. Zeitschr. d. Ver. d. Ingen.
1898, 42, S. 677.

Ders., Kalisalze, primäre und sekundäre. Zeitschr. für angew. Chem. 1899,
S. 186.

Sowie die im vorigen Kapitel angeführte Literatur.

Eine große Vereinfachung in dem bisher betrachteten System bestand darin, daß ein ganz wesentlicher Bestandteil, der an den Salzen der Staffurter Lager in erster Linie beteiligt ist, bisher vernachlässigt wurde. Es ist dies das Chlornatrium. Dieses Chlornatrium müssen wir aber naturgemäß bei unseren Betrachtungen mit berücksichtigen und es entsteht nun die Frage, wie in einer einzelnen Figur dieser weiteren Komponente Rechnung zu tragen ist.

Hier hilft nun der glückliche Umstand, daß das Chlornatrium im Meerwasser in großem Überschuß vorhanden ist und daß infolgedessen stets zuerst Sättigung an Chlornatrium auftreten muß. Vor allen anderen Stoffen scheidet sich eine große Menge Steinsalz ab und wenn schließlich bei fortgesetzter Einengung Sättigung auch an den anderen Stoffen eintritt, so kristallisiert jeder von ihnen stets gleichzeitig mit Chlornatrium. Längs einer Kristallisationsbahn kristallisieren zwei Stoffe neben Chlornatrium und in einem Kristallisationsendpunkt drei Stoffe neben Chlornatrium. Dadurch wird es überflüssig, die Lösungslinie des Chlornatriums zur Darstellung zu bringen.

Durch das Hinzukommen des Natriumchlorids kommen aber nun noch eine ganze Reihe von Salzen in Frage und zwar:

Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 =$ Thenardit,
 Natriumkaliumsulfat $\text{Na}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 =$ Glaserit,
 Natriummagnesiumsulfat $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} =$ Astrakanit,
 Magnesiumkaliumsulfat $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 (ein Teil des Kaliums isomorph durch Natrium vertreten) =
 Leonit;

ferner werden durch die Gegenwart des Chlornatriums bei 25°
 beständig:

Magnesiumsulfatkaliumchlorid $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O} =$ Kainit,
 und bei Gegenwart von Chlornatrium und reichlich Chlor-
 magnesium:

Magnesiumsulfat-Monohydrat $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} =$ Kieserit.

Das Natriumsulfat können wir nun immer als durch doppelte
 Umsetzung aus Natriumchlorid und Magnesiumsulfat entstanden
 denken nach der Formel:

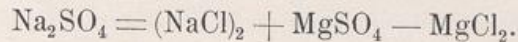


Tabelle V.

Sättigung aus Chlornatrium und:	Auf 1000 Mole H_2O in Molen				
	(ClNa) ₂	(KCl) ₂	MgCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄
O.	55,5	—	—	—	—
A. $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1	—	106	—	—
B. KCl	44,5	19,5	—	—	—
C. Na_2SO_4	51	—	—	—	12,5
D. $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Carnallit	1	0,5	105	—	—
E. KCl, Carnallit	2	5,5	70,5	—	—
F. KCl, Glaserit	44	20	—	—	4,5
G. Na_2SO_4 , Glaserit	44	10,5	—	—	14,5
H. Na_2SO_4 , Astrakanit	46	—	—	16,5	3
I. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, Astrakanit	26	—	7	34	—
J. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	4	—	67,5	12	—
K. $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Kieserit	2,5	—	79	9,5	—
L. Kieserit, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1	—	101	5	—
M. KCl, Glaserit, Schönit	23	14	21,5	14	—
N. KCl, Schönit, Leonit	19,5	14,5	25,5	14,5	—
P. KCl, Leonit, Kainit	9,5	9,5	47	14,5	—
Q. KCl, Kainit, Carnallit	2,5	6	68	5	—
R. Carnallit, Kainit, Kieserit	1	1	85,5	8	—
S. Na_2SO_4 , Glaserit, Astra- kanit	42	8	—	16	6
T. Glaserit, Astrakanit, Schö- nit	27,5	10,5	16,5	18,5	—
U. Leonit, Astrakanit, Schönit	22	10,5	23	19	—
V. Leonit, Astrakanit, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	10,5	7,5	42	19	—

Wenn wir also dasselbe System wie das im vorhergehenden Kapitel betrachtete, aber unter Hinzuziehung des Natriumchlorids, wiederum so zur Darstellung bringen wollen wie dies dort geschehen ist, so kann der Gehalt an Natriumsulfat stets durch gleichviele Mole Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid (letztere negativ gerechnet) zum Ausdruck gebracht werden, da ja der Gehalt an Natriumchlorid nicht zur Darstellung gelangt. Wir erreichen dies, wenn wir die Konzentration des Natriumsulfats auf einer Geraden auftragen, die den Winkel zwischen der Verlängerung der Magnesiumchloridlinie AO über den Nullpunkt hinaus und der Magnesiumsulfatlinie OC halbiert. Mit Hilfe der vorstehenden Analysenwerte (Tabelle V) ermitteln wir die Zusammensetzung der invarianten Punkte und verbinden diese durch Linien. Auf diese Weise gelangen wir zu der Fig. 102, in der die einzelnen Existenzgebiete der bei 25° möglichen Salze, die neben Chlornatrium auftreten können, zur Darstellung gebracht sind.

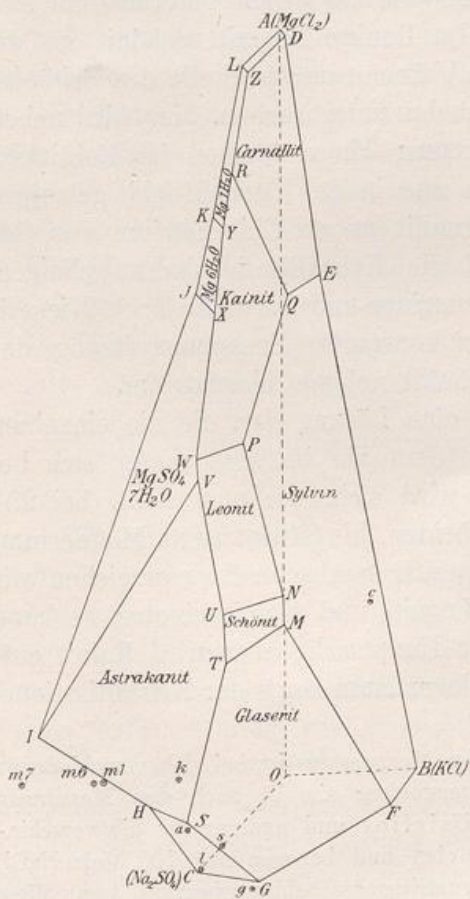


Fig. 102.

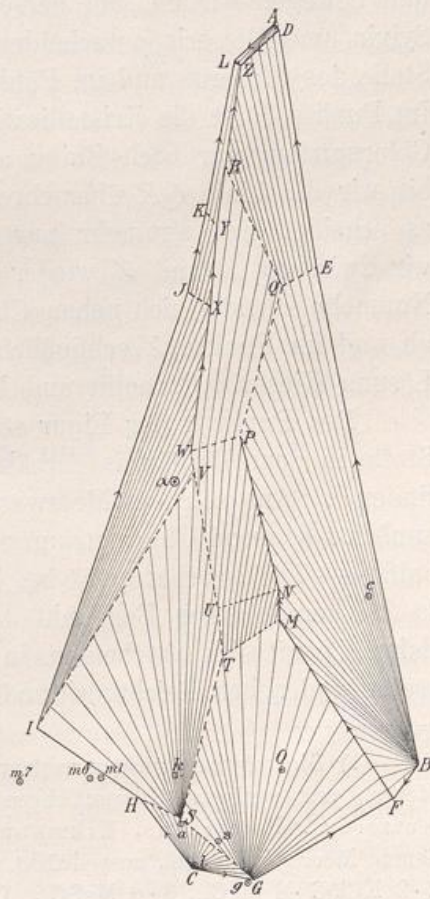


Fig. 103.

Die Punkte m_7 , m_6 , m_1 sind die Kristallisationsmittelpunkte derjenigen Lösungen, die neben Chlornatrium noch an Magnesiumsulfat + 7, 6 und 1 Wasser gesättigt sind, a ist der Kristallisationsmittelpunkt des Astrakanits, k des Kainits, l des Leonits, s des Schönits, g des Glaserits und c des Carnallits, während die Mittelpunkte des Bischoffits, Sylvins und Thenardits in den Achsenpunkten A , B und C liegen. Von diesen Mittelpunkten sind die Kristallisationswege der Fig. 103 gezogen worden und mit deren Hilfe die Kristallisationsbahnen konstruiert worden, die durch Pfeile angedeutet sind. Der Punkt Z ist Kristallisationsendpunkt, in ihm sind Carnallit, Bischoffit und Kieserit neben der Lösung und Chlornatrium beständig.

Wir lassen zunächst eine Lösung, die durch den Punkt O dargestellt sein möge, isotherm verdampfen. Es scheidet sich Glaserit neben Chlornatrium aus. Wir bewegen uns auf der durch O gehenden Kristallisationslinie und treffen auf die Kristallisationsbahn FM und nun bewegen wir uns auf derselben, während neben Chlornatrium sich Sylvin und Glaserit ausscheiden. Im Punkte M tritt Schönit an die Stelle des Glaserits und im Punkte N Leonit an die Stelle des Schönits. Im Punkte P ist die Kristallisationsbahn unterbrochen, hier wird neben Chlornatrium nur noch Kainit auftreten; wir verbleiben im Kainitfeld, bis wir die Linie QR überschreiten und in das Carnallitfeld gelangen, es scheidet sich nunmehr nur Carnallit neben Chlornatrium aus, bis wir zwischen R und Z wieder auf die Kristallisationsbahn gelangen. Nunmehr scheidet sich neben Chlornatrium und Carnallit noch Kieserit ab und im Punkte Z schließlich bei konstanter Zusammensetzung der Lösung Kieserit, Carnallit und Bischoffit neben Chlornatrium.

Der Punkt a der Figur stellt eine Lösung dar, die die einzelnen Stoffe in dem Verhältnis enthält, in dem sie im Meerwasser sich befinden¹⁾. Aus solchem Meerwasser wird sich, wie man sieht, bei 25° zunächst dauernd Chlornatrium abscheiden, bis Sättigung an Magnesiumsulfat + 7 Wasser erreicht ist, bei weiterer Abscheidung erreichen wir in W gerade einen Eckpunkt des Leonit- und Kainitgebietes, es kann daher Leonit sich abscheiden, in der Hauptsache aber wird Kainit auftreten und neben Reichardt und Chlornatrium längs der Kristallisations-

1) Die relative Zusammensetzung des Meerwassers ist bei den verschiedenen Meeren nur geringen Schwankungen unterworfen; sie ist nach den Messungen Natterers, Pettersons, Eikmanns, Usiglios und anderer für die verschiedenen Meere im Mittel, ausgedrückt in Molen und bezogen auf 100 Mole NaCl: 2.2 KCl, 7.8 MgCl₂, 3.8 MgSO₄. Chlornatriumausscheidung beginnt, wenn diese Menge in 1064 Molen Wasser enthalten ist.

bahn WX kristallisieren. Im Punkte X muß der Reichardt durch Magnesiumsulfat + 6 Wasser und im Punkte Y dieses letztere durch Kieserit abgelöst werden, während im Punkte R an die Stelle des Kainits der Carnallit tritt. Im Punkte Z schließlich werden Chlornatrium, Kieserit, Carnallit und Bischoffit zur Abscheidung gelangen.

Diese vier Salze bilden also unter allen Umständen das Endprodukt der Kristallisation. Es sind dies die Komponenten des bekannten Hauptsalzes des Staßfurter Salzlagers, so genannt, weil es das Hauptmaterial zur Gewinnung des wertvollen Kalisalzes, des Carnallits, liefert.

Aus der Fig. 103 geht nun ohne weiteres hervor, daß bei einer sich bei 25° vollziehenden Eindampfung gewisse Mineralkombinationen nicht auftreten können, nämlich aller derjenigen Mineralien, deren Gebiete sich nicht berühren. So wäre bei dieser Temperatur z. B. „Paragenese“ von Sylvin und Kieserit ausgeschlossen.

Nun findet sich aber eine solche Paragenese in dem bekannten Hartsalz. Diese Tatsache zeigt uns, daß es wichtig ist, die Existenzgebiete der einzelnen Salze nicht nur bei einer Temperatur, sondern bei einer Reihe verschiedener Temperaturen zu untersuchen, denn zweifellos war ja die Temperatur, bei der die Verdampfung erfolgte, starken Schwankungen unterworfen und gerade in den heißesten Zeiten wird sich dieselbe besonders kräftig vollzogen haben. So ist es klar, daß es wichtig ist, die Änderungen, die unsere Figur gerade bei höheren Temperaturen erfährt, zu studieren. Es hat denn auch van't Hoff diese Änderungen bis zu Temperaturen von 83° hinauf verfolgt und auch für einige tiefere Temperaturen dieselben ermittelt.

Die Umwandlungsvorgänge und die Methode ihrer Untersuchung.

Wie wir gesehen hatten, sind in den von uns betrachteten Fällen solche Lösungen, bei denen drei feste Stoffe neben Chlornatrium am Boden liegen, wo also drei Felder zusammenstoßen, nur bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur invariant. Druck und Temperatur können wir also noch variieren, ohne daß die Koexistenz dieser Felder gestört wird. Halten wir weiterhin den Druck konstant, so können wir immer noch über die Temperatur disponieren. Bei einer bestimmten Temperatur kann aber ein neuer Stoff bei der gegebenen Zusammensetzung der gesättigten Lösung stabil werden. Dann tritt ein neuer Bodenkörper auf und die Lösung wird nunmehr bei gegebenem Druck invariant. Ändern wir also jetzt die Temperatur weiter, so kann diese

Koexistenz von vier Bodenkörpern nicht fortbestehen. Einer derselben muß verschwinden. Dies besagt natürlich nun noch nicht, daß er jetzt überhaupt für die neue Temperatur unbeständig wird, er wird nur bei der betreffenden Zusammensetzung der Lösung für diese Temperatur unbeständig. Mit anderen Worten, der neu entstehende Stoff drängt das Existenzfeld eines anderen von der Koexistenz mit den beiden übrigen ab. Wir wählen als Beispiel den Koexistenzpunkt der drei Felder von Glaserit, Astrakanit und Thenardit, die, wie aus Fig. 103 hervorgeht, bei 25° nebeneinander beständig sind und zeichnen der Einfachheit halber ihre Existenzfelder rechteckig. Im Punkte *A* (Fig. 104) sind die drei Stoffe koexistent. Bei 46° tritt nun hier ein neuer Stoff auf, der Vanthoffit, der sich aus Thenardit und Astrakanit unter Wasserabspaltung bildet. Bei dieser Temperatur und nur bei dieser sind also im Punkte *A* vier feste Stoffe Thenardit, Astrakanit, Glaserit und Vanthoffit neben Chlornatrium und der Lösung beständig. Die Temperatur 46° ist also ein Umwandlungspunkt. Erhöhen wir die Temperatur nur ein wenig, so wird die Koexistenz der vier Stoffe zerstört, indem sich das Vanthoffitfeld verbreitert und den Astrakanit von dem Glaseritfeld abtrennt. So entstehen zwei neue Punkte *B* und *C*, in denen je drei Stoffe koexistent sind (Fig. 105), während in dem alten Punkt *A* jetzt die Felder von Thenardit, Glaserit und Vanthoffit zusammenstoßen. Bei steigender Temperatur kann sich das Vanthoffitfeld natürlich immer weiter ausdehnen und es wird schließlich stets Vanthoffit entstehen müssen, wenn Thenardit und Astrakanit zusammenkommen. Das Vanthoffitfeld trennt dann das Thenarditfeld vom Astrakanitfeld vollständig ab (Fig. 106).

Ganz ähnlich werden die Erscheinungen sein, die man beobachten wird, wenn irgend ein Stoff bei einer bestimmten Zusammensetzung oberhalb einer bestimmten Temperatur unbeständig wird. Als Beispiel führen wir die Koexistenz von Magnesiumsulfathexahydrat, Heptahydrat und Kainit an (Fig. 107). Mit zunehmender Temperatur wird der Reichardt tit unbeständiger, in reinem Zustand geht er bei 48° in das Hexahydrat über. In einer gesättigten Lösung von Chlornatrium ist er jedoch schon bei 31° gegenüber dem Hexahydrat unbeständig und durch die Gegenwart von anderen Chloriden wird sein Existenzbereich noch weiter erniedrigt. Es wird also das Reichardt titfeld mit steigender Temperatur zunächst in Berührung mit Kainit und Leonit unbeständig werden. Bei 27° stoßen die Felder von Hexahydrat, Kainit, Leonit und Heptahydrat zusammen (Fig. 108), oberhalb dieser Temperatur ist also eine Paragenese von Reichardt tit neben Kainit ausgeschlossen.

Bei 27,5° stoßen die Felder von Reichardt, Hexahydrat, Leonit und Astrakanit zusammen. Dies ist die Temperatur oberhalb welcher der Reichardt neben Leonit nicht mehr beständig ist (Fig. 109). Bei weiter steigender Temperatur wird das Reichardtfeld vollständig vom Kainit- und Leonitgebiet abgetrennt (Fig. 110), um schließlich bei 31° vollständig zu verschwinden (Fig. 111).

Berücksichtigen wir jetzt noch, daß an der Peripherie der Figur, wo Systeme dargestellt sind, die nur aus je zwei Komponenten neben

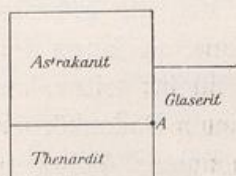


Fig. 104.

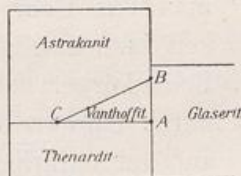


Fig. 105.



Fig. 106.

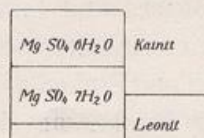


Fig. 107.

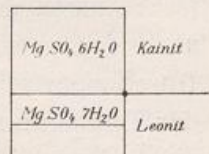


Fig. 108.

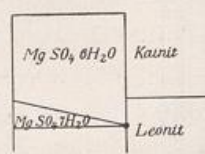


Fig. 109.

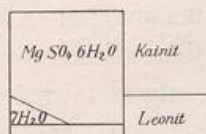


Fig. 110.

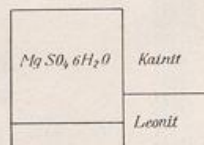


Fig. 111.

Fig. 104. + 46° im Punkte A tritt Vanthoffit auf.

Fig. 105. Oberhalb 46°: der Vanthoffit trennt den Astrakanit vom Koexistenzpunkt A ab.

Fig. 106. Oberhalb 49°: Astrakanit ist neben Thenardit nicht mehr existenzfähig.

Fig. 107. Unterhalb 27° Koexistenz von Reichardt, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ und Kainit.

Fig. 108. 27° Koexistenz der drei obigen Salze mit Leonit. Invarianter Punkt.

Fig. 109. 27,5° Reichardt neben Kainit nicht mehr beständig, dagegen neben Leonit, Astrakanit und $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Invarianter Punkt.

Fig. 110. Oberhalb 27,5° Reichardt auch neben Leonit nicht mehr beständig.

Fig. 111. Oberhalb 31° Reichardt neben Chlornatrium nicht mehr beständig, das Reichardtfeld ist verschwunden.

Chlornatrium und Wasser bestehen, der Punkt invariant ist, wenn je drei Felder in einem Punkt zusammenstoßen; das was oben für im Innern der Figur gelegene Punkte bei Gegenwart von drei resp. vier Feldern gesagt worden ist, gilt demnach an der Peripherie ohne weiteres für Punkte bei Gegenwart von zwei bzw. drei Feldern.

Nach diesen Erörterungen werden wir ohne weiteres die nachstehenden Betrachtungen verstehen können.

Nur noch einige Worte über die Methoden, die zur Bestimmung der Umwandlungsvorgänge angewendet wurden. Es kommen im wesentlichen zwei Methoden in Betracht, die dilatometrische und die tensimetrische.

Das Dilatometer ist ein nach Art eines großen Thermometers geformtes Rohr (Fig. 112). In der Regel befindet sich der Bodenkörper in Berührung mit seiner gesättigten Lösung, die auch noch bis zu einer bestimmten Höhe in dem kalibrierten Dilatometerrohre reicht. Das Dilatometer wird nach der Füllung beiderseits geschlossen. Erwärmt man das Rohr, so dehnt sich die Flüssigkeit in demselben stetig aus, so lange der Bodenkörper der gleiche bleibt; tritt aber durch Umwandlung ein neuer Bodenkörper auf, der natürlich auch ein anderes Volumen besitzt, so findet eine sprungweise Änderung im Volumen des Bodenkörpers und mithin auch des ganzen Dilatometerinhaltes statt. Durch mehrfaches Steigern und Sinkenlassen der Temperatur kann der Punkt, wo eben die Änderung im Bodenkörper stattfindet, die Umwandlungstemperatur, festgelegt werden.

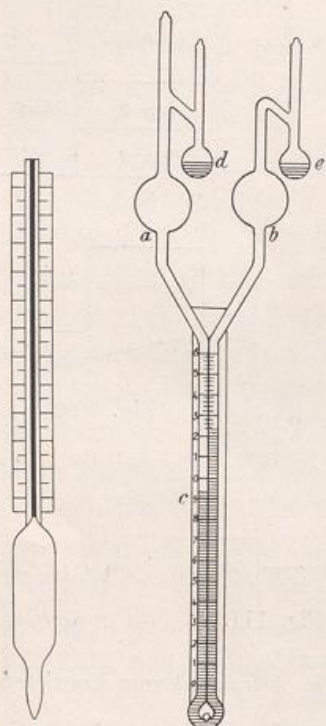


Fig. 112.

Fig. 113.

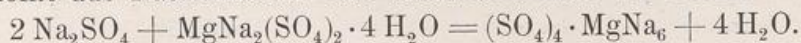
Zu den tensimetrischen Messungen dient das Differentialtensimeter von Bremer-Frowein in etwas abgeänderter Form¹⁾ (Fig. 113). Bringen wir in die Kugeln *d* und *e* zwei Stoffe mit meßbarem Dampfdruck, z. B. in die eine eine wäßrige Lösung, in die andere ein Hydrat, und halten wir beide Kugeln auf gleicher Temperatur, so können wir an dem Manometerrohr *c* direkt die Differenz der Dampfdrucke ablesen. Füllen wir in die eine der Kugeln einen Stoff, dessen Dampfdruck praktisch gleich Null ist, z. B. Phosphor-pentoxyd, so können wir mit dem Differentialtensimeter auch die absoluten Werte der Dampfdrucke bestimmen.

Die Verwendung des Differentialtensimeters zur Bestimmung von Umwandlungspunkten beruht nun auf folgenden Tatsachen: Die meisten der beobachteten Umwandlungen bestehen in der Abgabe von Wasser, indem entweder der betreffende Stoff in ein niederes Hydrat übergeht, oder mit einem anderen Stoff eine Verbindung bildet, die weniger Wasser enthält als die beiden Komponenten. Beispiele sind für den

Die Verwendung des Differentialtensimeters zur Bestimmung von Umwandlungspunkten beruht nun auf folgenden Tatsachen: Die meisten der beobachteten Umwandlungen bestehen in der Abgabe von Wasser, indem entweder der betreffende Stoff in ein niederes Hydrat übergeht, oder mit einem anderen Stoff eine Verbindung bildet, die weniger Wasser enthält als die beiden Komponenten. Beispiele sind für den

1) van't Hoff, Goldschmidt u. Jorissen, Zeitschr. f. phys. Ch. 17, 51.

ersteren Fall: Übergang des Reichardtits in Hexahydrat, oder des Hexahydrats in Monohydrat; für den letzteren Fall: die Bildung von Vanthoffit aus Natriumsulfat und Astrakanit nach der Formel:

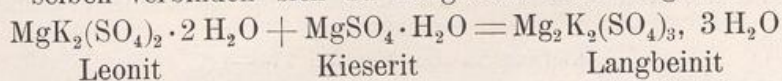


Wie wir in Kap. 8 gesehen hatten, wird ein Hydrat an der Luft unbeständig, wenn sein Wasserdampfdruck größer geworden ist als der Wasserdampfdruck der Atmosphäre. In Berührung mit einer Lösung wird ganz ebenso ein Hydrat unbeständig, wenn sein Wasserdampfdruck größer geworden ist als derjenige der betreffenden Lösung. So erwies sich z. B., daß eine an Magnesiumsulfathexahydrat, Carnallit, Magnesiumchlorid und Chlornatrium gesättigte Lösung, eine niedrigere Tension besitzt als das feste Magnesiumsulfathexahydrat, es kann daher das letztere mit einer solchen Lösung nicht im Gleichgewicht sein, sondern muß unter Bildung eines Entwässerungsproduktes zerfallen. Dies ist in diesem speziellen Fall der Kieserit. Der große Vorteil des Tensimeters besteht darin, daß die Umwandlungen garnicht einzutreten brauchen, um den Umwandlungspunkt zu bestimmen. Umwandlungspunkt wird eben diejenige Temperatur sein, wo die Dampfdrucke der Lösung und des betreffenden Hydrats eben gleich werden. Gerade bei den Entwässerungsvorgängen treten, wie van't Hoff gezeigt hat, außerordentlich leicht Verzögerungen ein und wir würden sie daher eventuell im Dilatometer garnicht auffinden können.

Die wichtigsten Änderungen bei höheren Temperaturen:

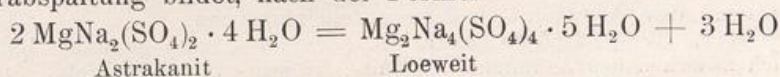
1. Bei 26° wird Schönit unbeständig, es treffen direkt zusammen Leonit und Glaserit.
2. Bei 31° wird der Reichardt tit unbeständig.
3. Bei 36° verschwindet auch das Magnesiumsulfat + 6 Wasser und das einzige beständige Hydrat des Magnesiumsulfats bleibt oberhalb dieser Temperatur der Kieserit.

4. Leonit wird oberhalb 37,5° neben Kieserit unbeständig, dieselben verbinden sich zu Langbeinit nach folgender Formel:

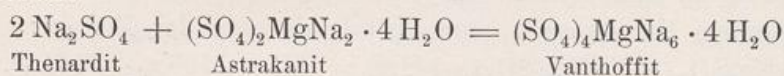


Das Langbeinitfeld schiebt sich also zwischen das Kieserit- und Leonitfeld.

5. Bei 43° tritt Loewit auf, der sich aus Astrakanit unter Wasserabspaltung bildet, nach der Formel:



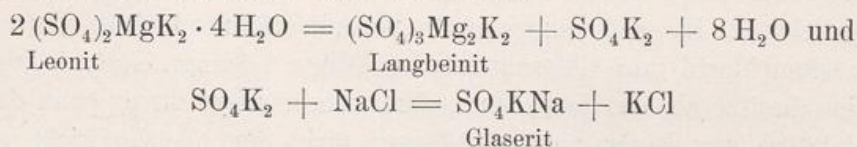
und bei 48° der Vanthoffit, der aus Thenardit und Astrakanit nach der Formel:



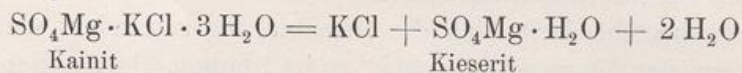
gebildet wird. Diese beiden Verbindungen trennen das Astrakanitfeld einerseits von dem Thenarditfeld, andererseits von dem Kieseritfeld ab.

6. Oberhalb 60° geht der Astrakanit vollständig in Loewit über.

7. Oberhalb 61,5° wird der Leonit unbeständig, indem er Langbeinit und Glaserit bildet nach der Formel:



8. Oberhalb 83° schließlich wird auch der Kainit nicht mehr existenzfähig, indem er in Chlorkalium und Kieserit zerfällt:



Bei dieser Temperatur sind nur noch Thenardit, Vanthoffit, Loewit, Kieserit, Glaserit, Langbeinit, Sylvit, Carnallit und Bischoffit beständig.

Die Änderungen, die das bei 25° studierte System in dem Temperaturintervall bis 83° erfährt, sind in den vereinfachten rechteckigen Diagrammen (Fig. 114—125) zur Darstellung gebracht. In diesen Figuren sind ohne wesentliche Rücksicht auf die tatsächliche Ausdehnung der Existenzfelder dieselben nur so angeordnet, daß die zwischen je zwei Stoffen bestehenden Abgrenzungen zum Ausdruck gebracht werden. Dadurch gestatten diese Figuren ohne weiteres die Frage zu erledigen, welche Paragenesen bei den verschiedenen Temperaturen möglich sind.

Prüfung der experimentellen Ergebnisse an den natürlichen Vorkommen.

In allen Fällen bis zur der obersten untersuchten Temperatur ist der Punkt, der dem Carnallit-, Bischoffit- und Kieseritfeld gemeinsam

Erklärung zu den Figuren 114—117.

Fig. 114. Temp. 26°. Das Schönitfeld ist verschwunden; Astrakanit-, Glaserit- und Leonitfeld stoßen zusammen.

Fig. 115. Temp. 31°. Das Reichardtinfeld (*Mg. 7* der Figur) ist verschwunden; das Hexahydrat (*Mg. 6* der Figur) stößt direkt mit dem Astrakanit- und Leonitfeld zusammen.

Fig. 116. Temp. 35,5°. Das Hexahydrat ist verschwunden; das Kieseritfeld stößt direkt mit dem Astrakanit- und Leonitfeld zusammen.

Fig. 117. Temp. 37,5°. Langbeinit (*Lb.* der Figur) wird beständig und schiebt sich zwischen das Astrakanit-, Kainit-, Kieserit- und Leonitfeld.

Bischoffit		
Kieserit	Carnallit	
Mg.6	Kainit	Sylvin
Mg.7	Leonit	
Astr.	Glas.	
Then.		

Fig. 114.

Bischoffit		
Kieserit	Carnallit	
Mg.6	Kainit	Sylvin
Astr.	Leonit	
Then.	Glas.	

Fig. 115.

Bischoffit		
Kieserit	Carnallit	
	Kainit	Sylvin
Astr.	Leonit	
Then.	Glas.	

Fig. 116.

Bischoffit		
Kies.	Carnallit	
	Kainit	Sylvin
Astr.	Leonit	
Then.	Glas.	

Fig. 117.

Bischoffit		
Kies.	Carnallit	
Lw.	Lb.	Sylvin
Astr.	Leonit	
Vh.	Glas.	
Then.		

Fig. 118.

Bischoffit		
Kies.	Carnallit	
Lw.	Lb.	Sylvin
Astr.	Leonit	
Vh.	Glas.	
Then.		

Fig. 119.

Bischoffit		
Kieserit	Carnallit	
Lw.	Lb.	Sylvin
Astr.	Leonit	
Vnth.	Glas.	
Then.		

Fig. 120.

Bischoffit		
Kies.	Carnallit	
Lw.	Lb.	Sylvin
Loew.	Leonit	
Astr.	Glas.	
Vnth.		

Fig. 121.

Bischoffit		
Kieserit	Carnallit	
	Kainit	Sylvin
Loew.	Langb.	
Vnth.	Glas.	
Then.		

Fig. 122.

Bischoffit		
Kies.	Carnallit	
Loew.	Langb.	Sylvin
Vnth.	Glas.	
Then.		

Fig. 123.

Bischoffit		
Kieserit	Carn.	
Loew.	Langb.	Sylvin
Vnth.	Glas.	
Then.		

Fig. 124.

Bischoffit		
Kieserit	Carn.	
Loew.	Langb.	Sylvin
Vnth.	Glas.	
Then.		

Fig. 125.

Erklärung zu den Figuren 118—125.

Fig. 118, 119, 120, 121. Temp. 47°, 48,5°, 49°, 55°. Der bei 43° entstehende Loewit (*Lw.* der Figur) und der bei 46° entstehende Vanthoffit (*Vh.* der Figur) trennen allmählich das Astrakanitfeld vom Kieseritfeld bzw. vom Thenarditfeld. Das Langbeinitfeld dehnt sich aus und trennt das Kainitfeld vom Leonitfeld (Fig. 121 letztes Stadium).

Fig. 122. Temp. 60°. Der Astrakanit ist verschwunden, Loewit-, Vanthoffit- und Glaseritfeld stoßen direkt zusammen.

Fig. 123. Temp. 61,5°. Das Leonitfeld ist verschwunden, Langbeinit-, Loewit- und Glaseritfeld stoßen zusammen.

Fig. 124 u. 125. Temp. 72—83°. Das Kainitfeld verschwindet; Langbeinit-, Kieserit- und Sylvinitfeld stoßen zusammen.

An m. Die invarianten Punkte, in denen je vier Felder bzw. an der Peripherie je drei Felder zusammenstoßen, sind durch einen schwarzen Punkt ausgezeichnet.

ist, Kristallisationsendpunkt, bei allen diesen Temperaturen wird also das Hauptsalz letztes Abscheidungsprodukt sein.

In der älteren Ablagerungsperiode finden wir nun als primäre Bildungen in erster Linie, wie zu erwarten, das ältere Steinsalz, darüber lagernd die Kieseritregion; das ist also ein gemeinschaftliches Auftreten von Kieserit und Steinsalz und darauf aufliegend das sog. Hauptsalzmutterlager, bestehend aus Carnallit, Steinsalz und Kieserit.

Das Magnesiumsulfathepta- und hexahydrat, das wir bei einer bei 25° vorgenommenen Eindampfung auftreten sahen, findet sich allerdings in der Kristallisationsfolge nicht, doch sieht man, daß das Existenzgebiet des Heptahydrats bereits bei 31° verschwindet, während das des Hexahydrats bei 32° von der Kristallisationsbahn abgetrennt wird und bei $35,5^{\circ}$ überhaupt verschwindet (Fig. 115 und 116).

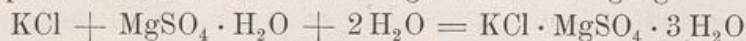
Schwerwiegender ist das fast gänzliche Fehlen des Kainits in dem sog. Mutterlager. Allerdings wird das Kainitfeld bei 43° fast ganz von der Kristallisationsbahn durch den Langbeinit abgetrennt (Fig. 118), da aber zweifellos diese erhöhte Temperatur nicht dauernd bestanden haben dürfte, so müßten wir auch Kainit unter den primären Produkten finden. Hier zeigt es sich, daß wir noch eine Anzahl von Einflüssen und Komponenten nicht berücksichtigt haben, es sind dies zunächst die Kalksalze, die mit dem Kaliumsulfat zusammen bereits vor der Kieseritabscheidung als Polyhalit auftreten. Dadurch aber ist das tatsächlich zur Verdampfung gelangende Meerwasser kaliumsulfatärmer als angenommen. Der Punkt α würde weiter nach oben rücken und so die Möglichkeit des Kainitauftretens noch mehr beschränken.

Hierfür scheint auch zu sprechen, daß die Komponente Leonit, an deren Existenzfeld die Kristallisation bei 25° nahe vorüberschreitet, in dem Salzlager nicht aufgefunden wird, ebensowenig wie der an der Stelle des Leonits vielfach auftretende Schönit; bei einfachen direkten Verdampfungsversuchen dagegen wurden diese beiden Salze gefunden¹⁾, wohl aber finden wir gelegentlich in der Natur den Langbeinit als primäres Abscheidungsprodukt, der, wie wir gesehen haben, das Kainitfeld oberhalb 37° vom Kieseritfeld abtrennt (Fig. 117).

Einige Schwierigkeit bietet die Erklärung des Vorkommens der Hartsalze. Das Hartsalz soll im allgemeinen deszendenter Bildung sein, d. h. es soll durch Auflösung primär abgeschiedenen Hauptsalzes und ein Wiederauskristallisieren in den Niederungen der Erosionsbecken entstanden sein. Die durch Auflösung erhaltenen Laugen dürften

1) Usiglio, Ann. de Chim. et de Phys. 27, 92 und 172 (1849).

magnesiarmer als das ursprüngliche Meerwasser sein. Das Hartsalz besteht nun aus einem Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit. Wie bereits erwähnt, kann aber bei 25° Kieserit nicht neben Sylvin auftreten und eine Berührung der beiden Gebiete findet erst oberhalb 72°, ein Zusammenkristallisieren über ein beträchtliches Intervall erst oberhalb 83° statt (Fig. 124 und 125). Es ist nun, wie Everding mit Recht bemerkt, äußerst unwahrscheinlich, daß eine solche Temperatur durch eine ganze, gewiß nach Jahrhunderten zählende Periode geherrscht haben möge. Wenn aber diese Temperatur nur eine äußerste Grenze gebildet haben sollte, so müßte neben Sylvin Kainit auftreten, der sich in den Hartsalzlagerungen nicht findet. Dieser Einwand erscheint durchaus berechtigt, der Widerspruch verschwindet jedoch, wenn man die Hartsalzbecken als Einwirkungsgebiete einer zum Lösen ungenügenden Menge Wassers auf ein Kieserit-Carnallitgemenge betrachtet, eine Auffassung, die auch in dem natürlichen Vorkommen ihre Bestätigung zu finden scheint. Wenn nämlich diese Einwirkung von relativ kurzer Dauer ist, so ist es durchaus möglich, daß das Wasser nur den leichtzersetzlichen Carnallit unter Sylvinabscheidung zersetzt, während der bei Temperaturen unter 72° notwendige weitere Vorgang:



infolge von Verzögerung ausbleibt.

Andererseits ist von Precht gelegentlich die Mischung von Kieserit und Sylvin neben Carnallit und Polyhalit auch als primäres Vorkommen aufgefunden worden. Dieses Vorkommen deutet unzweifelhaft darauf hin, daß Temperaturen bis zu 83° in den eintrocknenden Meereslaugen zeitweilig geherrscht haben dürften. Diese Temperatur weicht nicht wesentlich ab von den höchsten Temperaturen, die an eintrocknenden Salinen direkt gemessen worden sind und die bis zu 70° betragen haben¹⁾. Diese hohe Temperatur ist eine Folge der Aufspeicherung von Sonnenwärme in den tieferen salzreichen Schichten der Lösung.

Auch sonst sind die ausgeführten Messungen geeignet, Aufschluß zu geben über die Temperaturen, die in der Zeit des Zustandekommens der Salzablagerungen in den Laugen geherrscht haben dürften.

So deutet Langbeinit auf Temperaturen über 37°, Loewinit auf solche über 43° und Vanthoffit auf Temperaturen über 46°. Letzteres Mineral ist äußerst selten und bisher nur zweimal von Kubierschky in Wilhelmshall und von Precht in Neustaßfurt gefunden worden. Diese Seltenheit ließe bereits darauf schließen, daß diese Temperatur

1) Kalescinsky, Über die ungarischen heißen und kalten Kochsalzseen. Földsanj Közlöni 31, S. 409—431 (1901).

zu den seltneren gehört haben mag. Immerhin deutet die Kombination, in der Kubierschky dieses Mineral auffand, auf eine noch wesentlich höhere Temperatur. Es fand sich nämlich vergesellschaftet mit Chlornatrium, Loewit und Glaserit, einer Kombination, die, wie wir der Fig. 122 entnehmen, erst oberhalb $59,5^{\circ}$ auftreten kann.

Schließlich sei noch ein interessanter Fall erwähnt: In der Staßfurter Sammlung fand sich eine Kombination von Astrakanit, Kainit und Chlornatrium vor. Das Zustandekommen dieser Mineralien erscheint bei 25° unmöglich; bei höherer Temperatur entfernen sich die Existenzgebiete noch weiter voneinander und ebenso erwies sich ein Zusammentreffen unterhalb 25° als ausgeschlossen. Eine nähere daraufhin veranlaßte Untersuchung ergab denn auch, daß die betreffende Stufe nicht der angegebenen Kombination entsprach und nach Mitteilungen von Precht soll eine solche auch nirgends beobachtet worden sein.

Wenn also danach die Abscheidung der primären Produkte eine recht befriedigende Erklärung in den Löslichkeitsbedingungen findet, so ist dies nicht weniger für die deszendente Bildungen der Fall. Als hauptsächlich deszendentes Gestein tritt bekanntlich der Kainit in der Hutzone der Salzlager auf. Der Kainit ist durch Einwirkung von Tagewässern auf die Hauptsalzlager entstanden zu denken.

Wie sich verschiedene Mineralkombinationen bei der Auflösung verhalten werden, findet man am besten, wenn man die Pfeilrichtungen und Kristallisationswege der Fig. 103 rückwärts verfolgt. Man darf hierbei allerdings nicht vergessen, daß bei der Auflösung Bodenkörper und Lösung in inniger Berührung zu denken sind. Wir werden also bei der Auflösung die Vorgänge beobachten, die dem Kristallisationsgang bei nichtentferntem Bodenkörper entgegengesetzt sind. Aus Hauptsalz, d. i. Chlornatrium, Kieserit und Carnallit, lösen sich, wie man sieht, die beiden Komponenten Kieserit und Carnallit heraus (Linie ZR Fig. 103), bis die Lösung die Zusammensetzung R erreicht hat. Nun tritt Kainit auf, während Bischoffit verschwindet und es besteht jetzt die Frage, ob nach erfolgter Kainitbildung Carnallit oder Magnesiumsulfat übrig bleibt. Im ersteren Fall würden wir uns auf der Linie RQ , in letzterem Fall auf der Linie RY weiterbewegen, unter gleichzeitiger Aufzehrung von Kainit und dem betreffenden übrigen Mineral, bis letzteres aufgebraucht ist, dann quer durch das Kainitfeld unter Aufzehrung des letzteren. Überwiegt Magnesiumsulfat, so kann auch noch Leonit und Schönit zur Bildung gelangen, die wir als sekundäre Produkte im Kainithut nesterweise eingesprengt finden und die wir bei um so geringerem Magnesiumsulfatüberschuß finden werden, je höher die Temperatur der Auflösung war. Aus Kainit

werden sich bei der Behandlung mit Wasser der Reihe nach Leonit, Schönit und zuletzt Glaserit und Astrakanit bilden, aus Kieserit und Chlornatrium desgleichen Reichardt, Astrakanit und schließlich Thenardit, die wir sämtlich als sekundäre Produkte vorfinden.

Nachdem auf diese Weise das Problem der Bildung der ozeanischen Ablagerungen in seinen Hauptbestandteilen gelöst war, haben sich van't Hoff und seine Schüler den übrigen Bestandteilen, die in Form von Leitmineralien die einzelnen Schichten der Lager begleiten, zugewandt. Es sind dies bekanntlich die Borate und Kalziumsalze. Im älteren Steinsalz finden wir z. B. das Kalziumsulfat in Form von Anhydrit. Die Anhydriteinlagerungen sind direkt typisch für das ältere Steinsalzvorkommen. Über der älteren Salzfolge findet sich häufig durch Einwirkung von Tagewässern aus dem Anhydrit gebildet in mehreren Metern Mächtigkeit Gips. Als wesentlich sekundäre Bildungen finden sich von Kalziumverbindungen der Krugit, Polyhalit, Glauberit, Syngenit und Tachhydrit, während das reine Kalziumchlorid mit sechs und vier Molekülen Wasser nicht auftritt. Die möglichen Paragenesen, auch mit Einbeziehung dieser Kalksalze und Borate, sind von van't Hoff festgestellt und in wesentlicher Übereinstimmung mit den natürlichen Vorkommen gefunden worden. Von den 22 auftretenden Mineralien der Salzlager sind nach der Permutationsregel insgesamt $\frac{22^2 - 22}{2} = 231$

paarweise Paragenesen denkbar. Von diesen 231 Paragenesen sind jedoch nach den geschilderten Untersuchungen 121 ausgeschlossen, 110 möglich. Von den möglichen 110 sind 70 tatsächlich gefunden worden, von den 121 unmöglichen angeblich 14. Mit diesen 14 muß man sich selbstverständlich besonders eingehend befassen: sie können in dreierlei Weise ihre Erklärung finden: entweder durch einen Irrtum in der Feststellung der betreffenden Existenzgebiete, also einen Fehler der chemischen Forschung, der bei den so komplizierten Verhältnissen sicherlich nicht ausgeschlossen erscheint, oder in einem Irrtum der mineralogischen Bestimmung, oder drittens in Verzögerungs- oder Überschreitungserscheinungen.

Einer dieser 14 Fälle ist die angebliche Paragenese von Astrakanit und Kainit, die sich, wie erwähnt, als irrtümlich erwiesen hat; eine weitere von Gips und Kieserit in Hartsalz legt die Möglichkeit nahe, daß hier eine Verwechslung mit dem Pentakalziumkaliumsulfat $\text{Ca}_5\text{K}_2(\text{SO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$ vorliegt, das in Berührung mit Kieserit möglich, bisher aber als Mineral noch nicht aufgefunden worden ist. Dieses Salz sieht dem Gips außerordentlich ähnlich.

Die Paragenesen von Reichardtit und Kieserit sind durch Überspringen kleiner sie trennender Gebiete von Magnesiumsulfathexahydrat und Krugit erklärbar. Das Vorkommen von Anhydrit neben Loewit, von Polyhalit neben Carnallit deutet vielleicht auf noch vorhandene Irrtümer in der Bestimmung der Grenzen der einzelnen Gebiete. Auch für die übrigen sieben gefundenen, dem chemischen Experiment nicht entsprechenden Kombinationen, können ähnliche Erklärungsversuche gemacht werden. Auf sie müßte sich jetzt eine speziell gerichtete Untersuchung erstrecken; sind doch gerade solche Ausnahmen vielfach Hinweise auf Umstände ungewöhnlicher Art, die bisher außer acht gelassen worden sind. So erscheint es, um nur ein Beispiel zu nennen, auch keineswegs sicher, daß 83° die oberste Temperaturstufe gebildet haben sollte.

Mögen aber den Untersuchungen van't Hoff's noch experimentelle Fehler anhaften, eins dürfte wohl feststehen und ist Ihnen, wie ich hoffe, auch aus meiner Darlegung zum Bewußtsein geworden, daß in den geschilderten Untersuchungen ein glänzendes Beispiel dafür geschaffen worden ist, wie chemische Theorie und exakte chemische Forschung dem Geologen bei seiner schwierigen Aufgabe die Vorgänge der Vergangenheit aus ihren Spuren zu rekonstruieren, in nützlicher Weise an die Hand zu gehen vermag.

XII. Vorlesung.

Gleichgewichte an Oberflächen.

Literatur.

- Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig 1909.
Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie. Dresden 1909.
Doelter u. Cornu im Sammelheft: Kolloidchemie und Mineralogie. Kolloid-
Zeitschr. 1909, H. 6, S. 275 ff.
van Bemmelen, Das Absorptionsvermögen des Bodens, L. V. Stat. 35, 104
(1888). — Die Zuss. der Ackererde und das kolloidale Silikat, L. V. Stat. 37, 347
(1890). — Absorption von Stoffen aus Lösungen, Z. anorg. Chem. 23, 358 (1900).
— Misch-Hydrogele, Z. f. anorg. Ch. 23, 353 (1900). — Beiträge zur Kenntnis
der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton, vulkanischen und Lateritböden,
Z. anorg. Ch. 42, 246 (1904), 62, 221 (1909) u. a. m.

Wenn wir einem beliebigen System Energie zuführen, ganz gleich in welcher Form, so wird dieses System energiereicher werden. Das ist ein Satz, der ohne weiteres einleuchtet. Führen wir dem Wasser Wärme zu, so wird es dadurch wärmer, also energiereicher. Ist es 100° warm geworden und wir führen ihm weiter Wärme zu, so wird es zwar nicht wärmer, aber es geht in Dampf über und dieser ist energiereicher als Wasser.

Um nun ein zusammenhängendes Stück eines beliebigen Stoffes zu zerkleinern, müssen wir Arbeit aufwenden. Diese Arbeit geht zwar zum großen Teil in Wärme (Reibungswärme beim Pulvern) über, ein Teil aber wird aufgewendet, um die Anziehungskraft der Moleküle zu überwinden, die Teilchen von einander zu trennen. Es muß also der feinverteilte Stoff, d. h. der Stoff mit der größeren Oberfläche energiereicher sein als der kompakte, d. h. der Stoff mit der kleineren Oberfläche.

Nun besitzt aber jedes System das Bestreben, unter Energieabgabe in ein energieärmeres überzugehen, z. B. der Dampf unter Wärmeabgabe sich zu kondensieren. Das ist ja eine einfache Folgerung unseres

bewährten Gesetzes von Actio und Reactio. Es muß also auch die größere Oberfläche das Bestreben haben, sich zu verkleinern. Bei Flüssigkeiten ist uns dies eine ganz bekannte Erscheinung. Zu Tropfen durchgeschütteltes Quecksilber läuft wieder zu einer einzigen Quecksilbermasse zusammen. Eine freischwebende Flüssigkeit, z. B. das als Regen niederfallende Wasser, nimmt Kugelgestalt an, da diese die Form der geringsten Oberfläche darstellt.

Die Eigenschaften der Oberflächenspannung können wir am besten an gespannten Flüssigkeitshäutchen studieren, z. B. an Seifenblasen. Bläst man an einem Rohr eine solche Seifenblase an und setzt dann ab, so zieht sich dieselbe zusammen und übt dabei eine blasende Wirkung aus. Die Kraft dieser blasenden Wirkung ist, wie man sich leicht überzeugen kann, von der Stärke der Dehnung der Flüssigkeitshaut unabhängig. Der Grund liegt darin, daß die Oberflächenspannung ihren Sitz in einer Schicht hat, die wesentlich dünner ist als selbst die dünnste herstellbare Flüssigkeitshaut. Wohl aber ist die Oberflächenspannung von Stoff zu Stoff sehr verschieden, sie ist also eine wohl definierte Konstante für jeden einzelnen Stoff, konstante Temperatur vorausgesetzt.

Die bekannten Erscheinungen der Meniskenbildung von Flüssigkeiten und des Aufsteigens in kapillaren Röhren sind Folgen der Oberflächenspannung und können zur Ermittlung der Größe derselben dienen.

Die Oberfläche einer solchen Flüssigkeit nimmt also einen mehr oder weniger gespannten Zustand an.

Denken wir uns eine Flüssigkeit, die Glas benetzt, in ein Gefäß aus Glas gebracht, so haben wir längs der benetzten Gefäßwand eine solche feine Flüssigkeitshaut, die sich, wie eben beschrieben, zusammenziehen trachtet. Dadurch übt dieselbe eine hebende Wirkung aus und erteilt der Flüssigkeitsoberfläche die gekrümmte Form $a b' c' d$ (Fig. 126).

Lassen wir ein enges beiderseits offenes Rohr in eine benetzende Flüssigkeit tauchen, so wird durch das Bestreben der benetzenden Flüssigkeitshaut ihre Oberfläche zu verkleinern, die gesamte Flüssigkeitssäule gegen die Wirkung der Schwere ein Stück weit in die Höhe gehoben und zwar so weit, bis das Gewicht der Säule diesem Bestreben das Gleichgewicht hält (Fig. 127).

Die Höhe, bis zu der eine Flüssigkeit gehoben wird, die sog. kapillare Steighöhe, kann daher zur Ermittlung der Größe der Oberflächenspannung dienen. Benetzt die Flüssigkeit die Wand des Gefäßes nicht, so erhält die Oberfläche derselben eine konvexe Form (Fig. 128)

und es erfolgt in kapillaren Röhren ein Sinken unter das Niveau der Flüssigkeit (Fig. 129).

Der Energieüberschuß, den eine Flüssigkeit mit ausgedehnter Oberfläche, demnach gegenüber einer solchen mit der kleinstmöglichen Oberfläche besitzt, ist ein Produkt aus ihrer Oberflächenspannung und der Größe der Oberfläche, wir nennen sie Oberflächenenergie.

Bei starren Stoffen ist das Bestreben, die Oberfläche zu verkleinern, weniger augenfällig, muß aber nach dem Vorausgeschickten gleichwohl vorhanden sein.

Um in ein kompakteres Stück überzugehen, hat nun ein festes Pulver im allgemeinen zwei Wege. Entweder kann es verdampfen

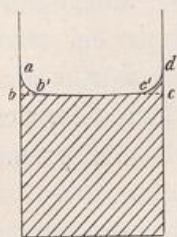


Fig. 126.

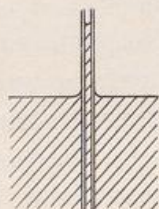


Fig. 127.



Fig. 128.

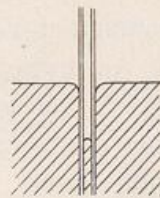


Fig. 129.

und sich auf dem kompakteren Stück wieder kondensieren, oder es kann in Berührung mit einem Lösungsmittel sich auflösen und auf dem kompakten Stück wieder zur Abscheidung gelangen. Es muß daher die Form mit der größeren Oberfläche auch die größere Löslichkeit und den größeren Dampfdruck besitzen, wie wir es in Kap. III, S. 38 ganz allgemein für energiereichere gegenüber energieärmeren Formen festgestellt hatten. Diese Voraussetzung ist mehrfach experimentell bestätigt worden.

Systeme mit gesteigertem Energieinhalt besitzen ganz allgemein die Eigenschaft einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit. So ist Wasser reaktionsfähiger als Eis, Dampf reaktionsfähiger als Wasser, warmes Wasser reaktionsfähiger als kaltes Wasser und es ist daher nicht zu verwundern, daß die Oberfläche, die also nach dem Vorhergehenden einen gesteigerten Energiezustand im Vergleich zu dem Innern des Systems darstellt, auch reaktionsfähiger ist als dieses Innere.

Ein blankes Stück Platin in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht, nimmt von diesem Wasserstoff nur wenig auf. Feinverteilter Platinschwamm dagegen außerordentlich viel. Sperren wir Ammoniakgas durch Quecksilber ab und bringen dann in dieses Ammoniakgas ein Stück stark poröser Knochenkohle, so verschwindet das Ammoniak

nahezu vollständig und das Quecksilber füllt den ganzen Raum aus. Wir sagen, der Wasserstoff wird am Platin, das Ammoniak wird an der Kohle adsorbiert. Die Adsorption ist die Reaktion der Oberfläche. Sie ist eine Folge der Betätigung der Oberflächenenergie.

Über den Zustand des adsorbierten Stoffes in der Oberfläche ist bisher nichts Sicheres bekannt, auch ist die Frage nach demselben für unsere Betrachtungen nicht von Belang. Wichtig ist es dagegen, daß wir ein Kriterium besitzen, um die Adsorptionsreaktionen von anderen Vorgängen zu unterscheiden. Dieses Kriterium ist die Adsorptionsisotherme.

Unter Adsorptionsisotherme verstehen wir den Zusammenhang zwischen der an einer bestimmten Oberfläche adsorbierten Menge und der Konzentration des betreffenden Stoffes in der Umgebung bei einer bestimmten Temperatur. Bei der Adsorption von Gasen würde also die Adsorptionsisotherme den Zusammenhang zwischen dem Gasdruck und der adsorbierten Gasmenge an einer bestimmten Oberfläche zum Ausdruck bringen, bei der Adsorption von gelösten Stoffen den Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und der Konzentration in der Lösung.

Diese Adsorptionsisotherme hat die Form:

$$a = k \cdot c^{1/n}$$

wo a die an der Einheit der Oberfläche adsorbierte Menge und c die Konzentration in der Umgebung, k eine Konstante bedeuten. $1/n$ ist in allen Fällen ein echter Bruch, der meist zwischen 0,2 und 0,6 schwankt, bisweilen aber auch kleinere oder größere Werte besitzen kann, immer aber kleiner als 1 bleibt.

Diese Adsorptionsisotherme zeigt uns z. B. deutlich, daß der adsorbierte Stoff in der Oberfläche nicht in Form einer festen Lösung enthalten sein kann, denn wie wir bereits in Kap. II, S. 9 erwähnt haben, verteilt sich ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln — und als solches wäre ja dann die Oberfläche aufzufassen — nach dem Henryschen Gesetz. Nach diesem muß die Verteilungsisotherme die Form:

$$c_1 = k' \cdot c_2$$

haben, wo c_1 die Konzentration in dem einen, c_2 diejenige in dem anderen Lösungsmittel und k' wiederum eine Konstante bedeuten.

Die Reaktion der Oberfläche, die Adsorption, kann unter Umständen so energisch sein, daß sie imstande ist, chemische Verwandtschaftskräfte zu überwinden, z. B. aus Neutralsalzen den basischen oder sauren Teil teilweise herauszuziehen, so daß der Rest saurer bzw. basischer wird.

Die Oberflächenreaktionen werden, wie leicht einzusehen, eine besonders wichtige Rolle dort spielen, wo es sich um Systeme mit stark entwickelten Oberflächen handelt. Solche Systeme sind z. B. die kolloiden Lösungen, die nach jetzt allgemein anerkannter Anschauung aus Suspensionen submikroskopisch feiner Teilchen bestehen. Ihnen reihen sich naturgemäß die übrigen Suspensionen mikroskopisch und schließlich makroskopisch sichtbarer Teilchen an.

Je feiner die Verteilung ist, um so beständiger sind die Suspensionen, um so längere Zeit erfordern sie, um allein durch die Wirkung der Schwere sich zu sedimentieren. Das ist eine fast alltägliche Erfahrung; trübe Flüssigkeiten brauchen bisweilen außerordentlich lange Zeiten, um sich zu klären, und die kolloiden Lösungen scheinen uns vielfach dauernd stabil zu sein.

Die kolloiden Lösungen teilt man im allgemeinen ein in Suspensionskolloide und in Emulsionskolloide, von denen die letzteren die Stoffe in noch feinerer Verteilung enthalten als die ersteren. Der Hauptunterschied in diesen beiden Klassen besteht jedoch darin, daß die letzteren bei der Sedimentation eine große Menge des Lösungsmittels mit niedernehmen. Sie bilden gequollene oder quellbare Produkte, sog. Gele. Zu diesen Stoffen gehört z. B. Gelatine, die amorphe Kieselsäure, deren Emulsion man bekanntlich durch Dialyse erhalten kann und die beim Ausfällen die bekannte Kieselsäuregallerte bildet. Auch die Gallerten des Eisen- und Tonerdehydrats vermögen solche Emulsionen zu bilden.

Zu der Kategorie der Suspensionskolloide gehören z. B. die bekannten kolloidalen Metallösungen, die sog. Sole, z. B. das Platin-, das Silber- und Goldsol u. a. m. Die erstere Kategorie bezeichnet man auch als lyophile oder, soweit es sich um Suspensionen in Wasser handelt, als hydrophile Sole, die letzteren entsprechend als lyophobe bzw. als hydrophobe.

Den Suspensionskolloiden und Suspensionen reihen sich der Feinheit der Verteilung nach an: Lösungen von Stoffen mit sehr großem Molekulargewicht, wie komplizierte organische Verbindungen, Eiweiß, viele Farbstoffe u. a. m. und schließlich die gewöhnlichen Lösungen. Ein bestimmter Übergangspunkt ist auf der ganzen Linie von den groben Suspensionen bis zu den wahren Lösungen nicht zu bemerken, wohl aber können wir einigermaßen bestimmte Unterscheidungsmerkmale finden. Wie bereits erwähnt, setzen sich gröbere Pulver, dem Gesetz der Schwere gehorchend, ziemlich rasch zu Boden, feinere bleiben länger in der Schwebe. Es gelingt nun aber, solche feine Suspensionen

ziemlich rasch zur Abscheidung zu bringen, wenn man ein elektrisches Potential an dieselben anlegt, und zwar wandern einige Suspensionen zur Kathode, die meisten zur Anode. Man unterscheidet demnach negative und positive Suspensionen. Sie verhalten sich wie elektrisch geladene Teilchen, wie Ionen. In ganz ähnlicher Weise kann man solche Suspensionen zur Abscheidung bringen, wenn man ihnen elektrisch geladene Teilchen, Ionen, zusetzt, d. i. wenn man einen Elektrolyten zufügt. Unter der Wirkung der Elektrolyte fallen die kolloidal gelösten Stoffe aus, und zwar die hydrophoben als mehr oder weniger feine Flocken, die hydrophilen als Gele. Sowohl Flocken als Gele können in reinem Wasser wieder auflöslich oder aber nicht wieder löslich sein, man unterscheidet danach reversible und irreversible Kolloide.

Ich führe Ihnen hier eine kolloidale Lösung von Silber vor. Dieselbe ist blutrot, für das Auge klar und durchsichtig; sie wurde erhalten, indem Silbernitratlösung bei Gegenwart von Ammoniumnitrat mit zitronensaurem Eisenoxydul gefällt und das erhaltene Produkt in viel Wasser aufgeschlämmt wurde. Ferner eine durch Reduktion mit Formaldehyd aus schwach alkalischer Goldchloridlösung erhaltene kolloidale gleichfalls rote Goldlösung. Diese Lösungen habe ich schon seit einer Woche stehen, ohne daß Trübung eingetreten wäre. Ich brauche aber nur wenige Tropfen einer Bariumchloridlösung zuzugeben und alsbald tritt zunächst zunehmende Trübung und dann ziemlich rasch Abscheidung grünlicher Flocken unter Klärung der Flüssigkeit ein.

Es unterliegt jetzt kaum mehr einem Zweifel, daß der Vorgang der Koagulation auf einer Adsorption beruht, daß die Teilchen des kolloidal gelösten Stoffes, die Ionen des Elektrolyten, selektiv adsorbieren und dadurch eine elektrische Ladung an ihrer Oberfläche hervorrufen, bzw. die dort befindliche neutralisieren.

Recht mannigfaltig können sich die Verhältnisse gestalten, wenn die Lösungen außer dem kolloidal gelösten Stoff und dem Elektrolyten noch andere suspendierte Teilchen enthalten, die ihrerseits wieder den kolloidalen Stoff auf ihrer Oberfläche zu adsorbieren vermögen: Sie sehen hier vier Röhren, von denen drei mit je 1 g sehr feinkristallinischen Bleikarbonats beschickt sind, das vierte ist leer. Ich gebe in das leere und zu zwei der anderen Röhren je 10 ccm einer Farbstofflösung, Ponceaurot, zu dem vierten 10 ccm einer dreimal so stark verdünnten Farbstofflösung. Die Farbstofflösung ist in reinem Zustand unbegrenzt lange haltbar, auch durch Zusatz eines Elektrolyten, BaCl_2 , wird sie, wie Sie an dem ersten Röhren sehen, nicht merklich

verändert. Wir müssen sie daher als wahre Lösung betrachten, doch von einem gelösten Stoff von hohem Molekulargewicht. Ich schüttle nun die anderen drei Röhren gut durch; hierbei beladen sich die Kriställchen des Karbonats an ihrer Oberfläche mit Farbstoff. Sie sehen, daß die so gefärbten Kristalle im letzten Röhren rasch zu Boden sinken und daß die darüber befindliche Lösung klar und nahezu farblos wird; in den beiden Röhren mit viel Farbstoff aber ist nur ein Teil desselben auf der Oberfläche der Kristalle verdichtet worden, ein wesentlicher Teil dagegen in der Lösung geblieben. Sie sehen, daß aus einer solchen Lösung die Kristalle sich nur äußerst langsam absetzen, die Lösung bleibt trübe und nur die groben Teile fallen zu Boden. Setze ich aber hier etwas Elektrolytlösung zu, so fällt dieselbe die Kristalle mit dem größten Teile des Farbstoffes aus. Es verhalten sich also die mit Farbstoff beladenen Kristalle wie Kolloide. Daß solche Verhältnisse bei der Beurteilung des Zustandekommens der Sedimentation eine wesentliche Rolle spielen dürften, scheint keinem Zweifel zu unterliegen; sind doch in den meisten in der Natur in Frage stehenden wäßrigen Lösungen alle Bedingungen zur Bildung von Emulsionen gegeben, ebenso wie in denselben gröbere kristallinische und nichtkristallinische Suspensionen vorhanden sein dürften. Es möge hier z. B. nur auf die Verhältnisse an größeren Flußmündungen hingewiesen werden. Diese Flüsse führen große Mengen kolloidaler Teile sowie gröberen Materiales dem Meere zu, das in seinen Salzen den fällenden Elektrolyten besitzt. So kommt es zu den bekannten plastischen marinen Uferbildungen, den sog. Litoralabsätzen.

Das Studium der kolloidalen Lösungen wird uns über die Struktur mancher Sedimente Aufschluß geben können, und umgekehrt werden wir erwarten können, aus der Struktur der Sedimente Schlüsse auf die Verhältnisse ziehen zu können, unter denen sie entstanden sind.

Auf die große Rolle, die die kolloidalen Lösungen, die abgeschiedenen Kolloide, sowie die verfestigten Gele und die Erscheinung der Adsorption in der mineralischen Natur spielen, haben bereits früher vereinzelt Forscher, in neuester Zeit aber vor allen Dingen Doelter, Cornu und deren Mitarbeiter nachdrücklich hingewiesen (vorzüglich in dem eingangs zitierten Sammelheft der Zeitschrift für Kolloidchemie). Auf einige Einzelheiten aus diesen Arbeiten werde ich nachher noch zu sprechen kommen.

Wir wenden uns zunächst einer Betrachtung zu, die in neuerer Zeit H. Schade¹⁾, ein Mediziner, über die Entstehung der Rogen-

1) Schade, Kolloid. Ztsch. 1909, 175; Kolloid-chemische Beihefte 1910, 1, 375.

und Erbsensteine angestellt hat. Es ist vielfach beobachtet worden, daß die im tierischen Organismus sich bildenden Steine, die Gallen-, Nieren- und Blasensteine, eine konzentrisch-schalige Struktur besitzen und eine außerordentliche Ähnlichkeit mit diesen Rogensteinen haben (Fig. 130—132). Die Substanz der betreffenden Steine ist teils orga-

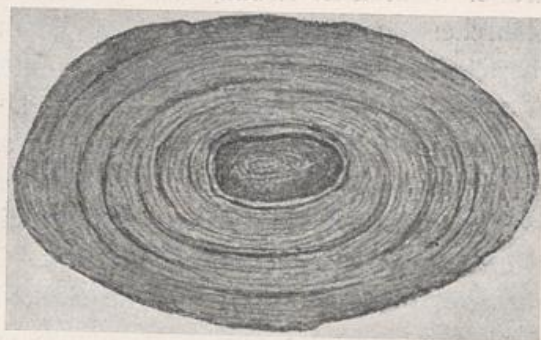


Fig. 130.

Weichelastischer Fibrin-eiweißstein. Ein pathologisches Gebilde aus der Bauchhöhle. Als Kern ein abgestorbenes Stück Gewebe umfassend.

Nach Schade l. c.

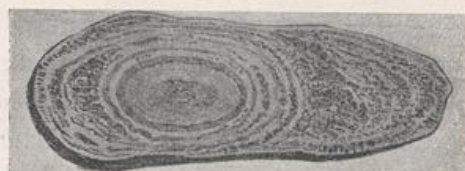


Fig. 131.

Fig. 131. Harnstein nach Ebstein u. Schwalbe. Handb. d. prakt. Medizin 1900, Bd. III, 1, S. 333. Photogr. nach Schade l. c.

Fig. 132. Harnstein nach Orth, Patholog.-anatom. Diagnostik 1900, S. 393. Photogr. nach Schade l. c.



Fig. 132.

nischer, teils anorganischer Natur. Es gelingt nun einerseits durch Chloroform die organische, andererseits durch Säuren die anorganische Substanz aus den Steinen herauszulösen, ohne daß dieselben dabei ihre Struktur verlieren. Das müßte aber der Fall sein, wenn die eine Substanz nur als Bindemittel für die andere dienen würde, wie dies ja bekanntlich bei vielen Sedimentgesteinen, z. B. den Psammiten der Fall ist. Schade konnte nun feststellen, daß solche konzentrisch-schalige Struktur stets da auftritt, wo ein Gel-bildendes Kolloid gleichzeitig mit einem kristallinen Stoff aus einer Lösung zur Abscheidung gelangt. Er stellte sich eine kolloidale Lösung von Fibrin aus Rinderblut her und schüttelte dieselbe mit einer bestimmten Menge von Kalziumphosphat oder Karbonat. Zu der milchig aussehenden Flüssigkeit setzte er nun einen Elektrolyten, Kalziumchlorid zu, wodurch die Gelbildung alsbald eintritt. Bereits nach wenigen Minuten erhält

er so einen elastisch festen Sedimentfibrinkuchen und nach einer Zeit von 14 Tagen bis 4 Wochen ist dieser vollständig steinartig hart geworden. Ganz besonders rasch erfolgte aber der Erhärtungsvorgang am Boden des Glases dort, wo sich die größeren Kristalle des Sediments abgesetzt hatten.

Die mikroskopische Beobachtung lehrt, daß das zuerst ausfallende Produkt eine ziemlich homogene Beschaffenheit besaß, während dieselbe im Laufe der Zeit immer heterogener wurde, dadurch bedingt, daß die ausgefallenen Sedimentkristalle in Berührung mit dem Gel genau wie in Berührung mit einer Flüssigkeit wuchsen und schließlich Größen bis zu 1—2 mm erreichten. „Der Querschnitt legt ausgesprochene Gerüstbildungen frei, meist unregelmäßig gelagerte Balken durchziehen

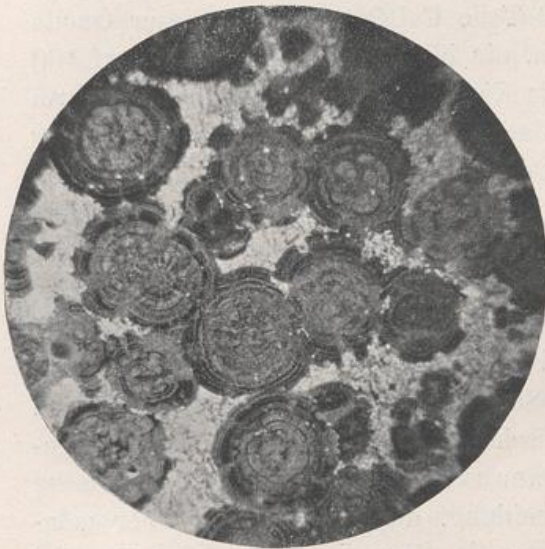


Fig. 133.



Fig. 134.

das Feld und schließen oft mit klarer Flüssigkeit gefüllte Lücken zwischen sich ein. In den Balken selbst oder an kompakteren Stellen sieht man dabei ferner gelegentlich die Bildung deutlicher Kristalle. Bei der Entstehung dieses Gerüstwerkes ist offenbar sowohl das sedimentierte Salz als auch das Fibrin beteiligt, denn nach Auflösen des Sediments in säurehaltigem Formol erkennt man noch deutlich die gleiche Struktur.“ In den älteren Präparaten tritt dann auch deutlich eine radiäre Strahlung auf. Bei schubweise mehrfach wiederholter Sedimentfibrinfällung soll dann die konzentrische Schichtung des Gebildes erhalten werden.

Die äußere Ähnlichkeit zwischen dem organogenen Harnstein und dem Rogenstein (Fig. 133—134) veranlaßt Schade nun, einen näheren

Vergleich zwischen denselben zu ziehen und er gelangt zu dem Resultat, daß dieselben vollständig analoger Bildung sein müssen. So findet sich auch bei ihnen das Kolloid als Gerüstsubstanz teilweise noch unverändert vor. Dieses Kolloid ist meist Eisenhydroxyd oder Siliciumhydroxyd, bisweilen auch beides zusammen. Bei einem Lothringer Rogenstein konnte er Eisenhydroxyd als Gerüstsubstanz nachweisen. Aus dem Karlsbader Erbsenstein bleibt beim Auflösen in Salzsäure die Gerüstsubstanz als gallertige Kieselsäure zurück.

Besonders charakteristisch ist das außerordentliche Mißverhältnis zwischen der Menge des Kolloids in dem Wasser und seinem Gehalt in den Sedimenten. Nach der allgemeinen Geologie von Roth, Bd. I, S. 580 enthält die Karlsbader Sprudelquelle nur 1,17 Teile Eisenoxydul (als Karbonat berechnet) auf 100 Teile CaCO_3 und aus dieser Quelle können sich Sedimente abscheiden, die bis zu 77 Teile FeCO_3 auf 100 Teile CaCO_3 enthalten, während die Kieselsäure in diesen Abscheidungen nur sieben Teile auf 100 Teile CaCO_3 ausmacht, obgleich im Wasser 24 Teile SiO_2 auf 100 Teile CaCO_3 enthalten waren. Umgekehrt haben sich aus einer badischen Quelle aus einem Wasser mit zirka gleichen Mengen SiO_2 und CaCO_3 Absonderungen gebildet, die nahezu fünfmal so viel SiO_2 enthielten als CaCO_3 . Ganz Analoges lehrten die Fibrinversuche, wo 0,07 % Fibrin noch zu einer Steinbildung genügte. Ganz Ähnliches sahen wir auch vorhin bei den Farbstoffversuchen, wo nahezu der gesamte Farbstoff durch das Sediment der Lösung entzogen wurde. Auch plastische Oolithe anorganischer Entstehung sind bekannt geworden. So fand z. B. Descloizeaux in einem Sinternest sphärische Kugeln in einer Kieselsäureabscheidung, die von der Art einer gelatinösen Paste war. Die Bedeutung des Kerns solcher Oolithe¹⁾ wird gleichfalls erklärlich. Kristallisationsauslösend kann derselbe zweifellos nicht gewirkt haben, da er aus vollständig anderem Material besteht als der kristallisierende Stoff, wohl aber wird er durch seine adsorbierenden Kräfte die Anhäufung der kolloiden ausfallenden Substanz bewirken.

Die Natur der Gele und ihre Bedeutung im Mineralreich.

Wir hatten gesehen, das bestimmte kolloide Lösungen die sog. Emulsionskolloide bei ihrer Abscheidung eine große Menge Wasser

1) Siehe z. B. Abb. 134, sowie Linck Jen. Ztschr. f. Naturw. 1909, 267. Hier auch Näheres über die Theorie der Entstehung der Oolithe sowie im N. Jahrb. B.-B., (1903), Bd. XVI, 495.

mit niedernehmen und zu stark wasserhaltigen amorphen Gebilden erstarren, solche Gebilde nannten wir Gele. In der Natur spielen solche Gele eine nicht unbedeutende Rolle und wir fragen uns zunächst: Wie kommen dieselben hier zustande?

Zur Beantwortung dieser Frage halten wir uns an ein konkretes Beispiel: die Kieselsäure. Kolloide Kieselsäureemulsionen und Kieselsäuregele lassen sich in recht verschiedener Weise im Laboratorium erhalten. Wenn wir Salzsäure zu einer stark verdünnten Lösung von Wasserglas (Alkalisilikat) hinzufügen, so wird durch die Salzsäure die Kieselsäure ausgetrieben, die Lösung bleibt aber klar, weil die Kieselsäure kolloidal gelöst bleibt. Durch Wasserentziehung können wir dann in einfacher Weise zum Gel gelangen. Ist die Wasserglaslösung konzentrierter, so erhalten wir unmittelbar das Gel. Die Vorbedingungen für die Bildung solcher kolloider Lösungen bzw. Gele sind in der Natur vielfach gegeben: alkalische Wässer, die mit Kieselsäure in Berührung stehen, bilden die nötigen verdünnten Alkalisilikatlösungen, aus denen die Kieselsäure durch die Wirkung der Kohlensäure ausgetrieben werden kann.

Es hat sich nun gezeigt, daß wenn man frisch mit Salzsäure versetzte Alkalisilikatlösung durch eine Pergamentmembran diffundieren ließ, die Kieselsäure gleichfalls hindurchdiffundiert. Erst nach einiger Zeit wird dieselbe nicht mehr hindurchgelassen. Es kommt also nicht gleich nach Zusatz der Salzsäure zu der Bildung einer kolloidalen Lösung, sondern es entsteht zunächst eine echte Kieselsäurelösung, die naturgemäß bei der geringen Löslichkeit der Kieselsäure stark übersättigt ist. Durch die plötzliche Entspannung dieser übersättigten Lösungen gelangen wir dann zu den kolloiden Zuständen (Lösungen bzw. Gelen), ganz analog wie durch eine plötzliche Abkühlung Schmelzen zu amorphen Gläsern erstarren. Auch der kolloidale Zustand ist gegenüber dem kristallisierten labil.

Über die Natur der Gele, die sich bei langsamer Eintrocknung aus den kolloiden Lösungen abscheiden, ist in neuerer Zeit Genaueres bekannt geworden¹⁾. Der Wassergehalt dieser Gele ist zunächst recht bedeutend; so kann ein frisch dargestelltes Kieselsäuregel auf 1 Mol Kieselsäure 50—300 Mole Wasser enthalten, es hat dann die bekannte quellige Konsistenz. Beim systematischen Entwässern ändert sich die Eigenschaft ziemlich stetig; bei ca. 30—40 Molen Wasser kann man das

1) Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Proto-
plasma, Leipzig 1892. Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1900.

Gel schneiden, bei 12 Molen pulvern, bei 10 Molen wird es bröcklig, bei 6—7 Molen hart und spröde.

Nach den Untersuchungen von Quincke und Bütschli sowie den Messungen van Bemmels¹⁾ sind diese Gele dadurch entstanden zu denken, daß die kolloidal verteilte Substanz, indem sie sich sedimentiert, große Mengen Wasser an ihrer Oberfläche adsorbiert hält. Diese mit adsorbiertem Wasser beladene, feinverteilte Substanz bildet eine Art festen schaumartigen Gerüsts, in dessen Hohlräumen weiteres Wasser eingeschlossen ist.

Diese Gerüststruktur konnte Bütschli direkt mikroskopisch nachweisen. Dementsprechend werden wir auch zweierlei Stadien bei der Entwässerung solcher Gele bei konstanter Temperatur beobachten. Der eine Teil des Wassers wird bei konstantem Druck entweichen können, während der adsorbierte Teil nur bei Druckabnahme zu entweichen vermag und zwar wird der Wasserdampfdruck dieses Teiles der $1/n$ -Wurzel aus der noch gebundenen Wassermenge proportional sein.

Bringt man solche entwässerte Gele mit Wasser in Berührung, so findet wiederum Wasseraufnahme statt, und zwar kann sowohl Wasser adsorbiert werden als auch in die noch vorhandenen Hohlräume eindringen. Dieser Vorgang wird als Quellung bezeichnet.

Bei der Quellung findet ganz allgemein Volumabnahme statt, d. h. das Volumen des entstehenden Geles ist geringer als die Summe der Volumina von entwässertem Gel und aufgenommenem Wasser. Es ist daher klar, daß Drucksteigerung die Quellung begünstigen muß.

Wie wir sahen, ist das Gel gegenüber dem kristallinen Stoff labil. Der Übergang muß, da der kristallinische Stoff wasserfrei ist, unter Wasserabgabe erfolgen²⁾, d. h. es muß Arbeit gegen die Adsorptionskräfte geleistet werden. Es ist daher zu erwarten, daß ein Kristallinischwerden um so leichter eintreten wird, je weitgehender ein solches Gel bereits entwässert ist. Ferner wird im allgemeinen das Kristallinischwerden eines stark wasserhaltigen Geles unter Volumzunahme erfolgen (indem Summe von entbundenem Wasser und kristallinischer Substanz ein größeres Volumen einnimmt als das wasserhaltige

1) van Bemmelen, Zeitschrift für anorgan. Chemie, 5, 466 (1894); 13, 233 (1897); 18, 14 u. 98 (1898); 30, 265 (1902). Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 7, 37 (1888).

2) Unter Umständen kann natürlich das Wasser teilweise bei der Kristallisation chemisch gebunden werden. So ist nach van Bemmelen der Hydrargyllit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als ein Produkt der Kristallisation wasserhaltigen Tonerdegels zu betrachten und findet sich vielfach in Begleitung von solchem.

Gel). Es wird daher im allgemeinen Druck die Kristallisation eines Gels verzögern.

Diese Tatsachen sind von Wichtigkeit, wenn wir uns das häufige gemeinschaftliche Vorkommen chemisch identischer Substanzen in kristallinischem und kolloidem Zustand in der Natur erklären wollen. So trifft man vielfach, wie Cornu¹⁾ dargetan hat, den kristallisierten Quarz und Chalcedon in paragenetischem Vorkommen mit den Gelen Opal oder Kacholong, und zwar lassen sich Fälle aufzählen, wo der kristallisierte Stoff erst sekundär aus dem Gel und andere, wo er direkt aus der Lösung entstanden zu denken ist.

Wir haben in den Gelen eine dritte Art von wasserhaltigen Produkten kennen gelernt. Die eine dieser Arten waren die Hydrate, die eine chemische Verbindung mit Wasser darstellten, die andere die nach dem Typus der Zeolithe gebildeten Stoffe, die das Wasser in Form einer festen Lösung enthielten und schließlich die Gele, die das Wasser teils in adsorbierter Form, teils als eine Art Einschluß in einem äußerst feinen Zellgewebe enthalten.

Diese drei Arten wasserhaltiger Stoffe werden sich durch ihre Entwässerungskurven am eindeutigsten unterscheiden (Fig. 135).

Für die Hydrate besitzt die im Druckkonzentrationsdiagramm²⁾ eingetragene Entwässerungskurve eine treppenförmige Gestalt, wie wir dies in Kap. 1 (Fig. 76) gesehen hatten, bei den festen Lösungen wird sie durch eine stetige durch den Nullpunkt gehende Linie zum Ausdruck gebracht, die, die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes vorausgesetzt, eine Gerade ist³⁾. Die Entwässerung eines Gels erfolgt zunächst entlang einer zur Konzentrationsachse parallelen Linie, also bei konstantem Druck, bis alles in den Zellräumen vorhandene Wasser ent-

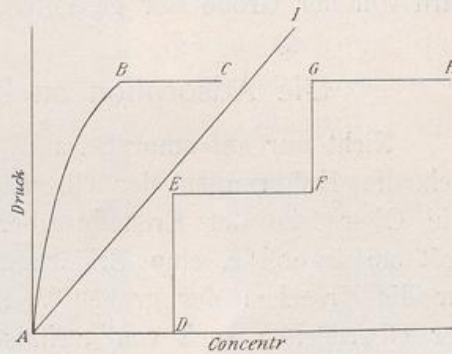


Fig. 135.

- CBA* Entwässerungskurve von Gelen.
- CB* Entweichen des in den Schaumwänden eingeschlossenen Wassers.
- BA* Entweichen des adsorbierten Wassers.
- IA* Entwässerungskurve für feste Lösungen.
- HGFEDA* Entwässerungskurve für Hydrate-

1) Kolloid.-Zeitschr. 1909, 285.

2) Konzentration hier in allen Fällen: Menge homogen und nicht homogen gebundenen Wassers in Menge fester Substanz.

3) Tatsächlich weichen diese Kurven von einer Geraden stark ab. Vgl. Löwenstein, Z. f. anorg. Ch. 63 (1909), S. 69.

wichen ist und nun schließt sich in einem Knick eine kontinuierliche logarithmische Kurve an, die die Abgabe des adsorbierten Wassers zum Ausdruck bringt (Linie *ABC* der Fig. 135). Der Knickpunkt *B* hat nicht wie die Knickpunkte *E* und *G* der Entwässerungskurve des Hydrats eine stöchiometrische Bedeutung, man darf also nicht aus seinem Auftreten auf die Existenz einer Verbindung schließen¹⁾, seine Lage wird von der Größe der gesamten Oberfläche des Gels abhängig sein.

Die Adsorption an kristallinen Stoffen.

Nicht nur auf amorphe, auch auf kristallinische Oberflächen lassen sich die Erfahrungen der Oberflächenchemie in Anwendung bringen. Die Oberfläche der Kristalle aber ist für den Kristallographen von größtem Interesse, eine Erklärung und ein vollständiges Verständnis für die Ursachen der großen Verschiedenartigkeit in der Ausbildung der Oberflächen auch von technischer Wichtigkeit. Sehen wir doch, daß die äußere Form, der Habitus der Kristalle, oft von den unfaßbarsten Zufällen abhängig ist, daß man bisweilen unter scheinbar vollständig gleichen Umständen bald spießig ausgebildete Nadeln, bald Tafeln, bald in drei Dimensionen gut ausgebildete Kristalle zu erhalten vermag.

Wir wollen diese Tatsachen zunächst vom theoretischen Standpunkt betrachten:

Um einen Kristall zu zerteilen, ist ganz ebenso wie zur Zerteilung amorpher Stoffe Energieaufwand erforderlich. Es ist also der feinverteilte Kristall gegenüber dem großen Kristall energiereicher, er besitzt einen Überschuß an Oberflächenenergie und ist bestrebt, diese Oberflächenenergie auf ein Minimum zu reduzieren. Steht der verteilte Kristall mit einem Lösungsmittel in Berührung, so wird sich das Pulver auflösen und zu einem großen Kristall abscheiden müssen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß große Kristalle auf Kosten der kleinen wachsen.

Der bei genügend langsamem Wachsen entstehende stabilste Kristall wird also stets die Form annehmen, bei der seine Oberflächenenergie ein Minimum ist. Diese Form ist bei kristallinen Stoffen nun aber nicht mehr wie bei amorphen Stoffen und Flüssigkeiten die

1) Nichtberücksichtigung dieser Tatsache hat kürzlich zu einer gänzlich unrichtigen Theorie der Kieselsäurehydrate geführt. Siehe hierüber: Tschermak, Z. f. phys. Ch., 53, 349—67 (1905) und seine Schüler Sitzungsber. K. Akad. d. Wissensch., Wien 112, 355 (1906); 115, S. 217, 697, 1081, 1177 (1907), Jordis, Ztschr. f. angew. Ch. 19, 1697. Mügge, Zentralbl. f. Miner. u. Geol. (1908) 129, 225, 325. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Ch. 59 (1908) 225, 62 (1909), 1. Tschermak, Z. f. anorg. Ch. 63 (1909) 230.

Kugelgestalt. Ähnlich wie alle Eigenschaften kristallinischer Stoffe, so ist nämlich auch die Oberflächenspannung in kristallographisch verschiedenen Richtungen verschieden. Sei z. B. ein Stoff befähigt, eine

Reihe von kristallographischen Formen, die wir a, b, c, d nennen wollen, zu entwickeln und seien die Oberflächen derselben m_a , m_b , m_c , $m_d \dots$ ihre



Fig. 136.

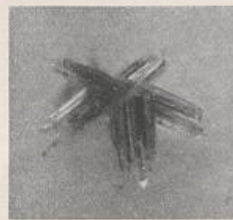


Fig. 137.
Kaliumsulfatkrystalle aus Ponceaurot-haltiger Lösung. Vergr. ca. 5 mal. Nach Wenk, Zeitschr. f. Krist. 47, 125.

Fig. 136!
Kaliumsulfatkrystalle aus reiner Lösung (oben), aus Chinolingelb-haltiger Lösung (Mitte) und aus Bismarckbraun-haltiger Lösung (unten) kristallisiert. ($\frac{2}{3}$ natürlicher Größe; in Paraffin gebettet).

Oberflächenspannungen $x_a, x_b, x_c, x_d \dots$ so wird der Kristall nach dem oben Gesagten diejenige Gesamtform anzunehmen streben, bei der die Summe der einzelnen Oberflächenenergien, also $m_a x_a + m_b x_b + m_c x_c + m_d x_d \dots$ ein Minimum ist. Je größer das x der einen oder anderen Flächenart ist, um so stärker muß diese Fläche im Vergleich zu den anderen zurücktreten.

Diese Erkenntnis verdanken wir in erster Linie Gibbs¹⁾ sowie dem französischen Physiker Curie²⁾.

1) Thermodyn. Studien übers. von W. Ostwald, Leipzig 1892.

2) Bull. soc. Acad. fr. S, 145 (1885).

Wir hatten nun gesehen, daß die erhöhte Oberflächenenergie, die also in dem Bestreben, die Oberfläche zu verringern, zum Ausdruck kommt, den Stoff zu einer bestimmten Reaktion, der Adsorption, befähigt. Auch kristallinische Stoffe können ganz ebenso wie amorphe adsorbieren, nur ist hier der Vorgang infolge der meist geringeren Oberfläche vielfach weniger bemerkbar. Es konnte nun gezeigt werden¹⁾, daß diese Eigenschaft bis zu einem gewissen Grade eine Funktion der kristallographischen Fläche ist, d. h., daß ein Kristall denselben Stoff in verschiedenen Richtungen sehr verschieden stark zu adsorbieren vermag. Nun ist es aber ohne weiteres klar, daß, da der Adsorptionsvorgang eine Betätigung der Oberflächenenergie ist, diese durch den



Fig. 138.
Harnsäurekristalle aus reiner Lösung.

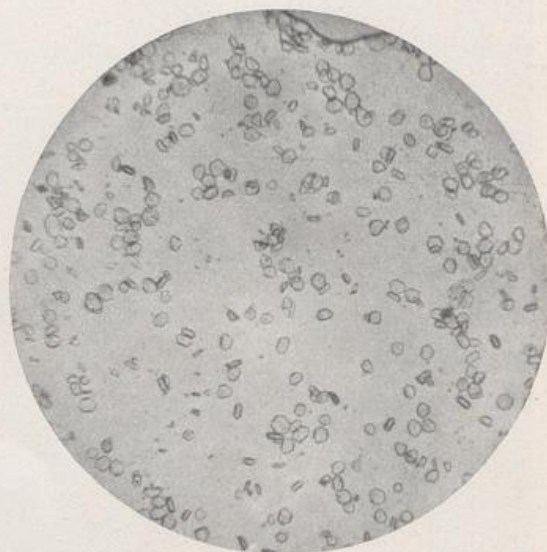


Fig. 139.
Harnsäurekristalle aus relativ conc. (0,01 g in 100 ccm) Methylenblaulösung.

Vorgang selbst abnehmen muß. Je stärker also ein beliebiger Stoff adsorbiert wird, um so stärker wird er die Oberflächenenergie verringern und zwar, da die Oberfläche konstant bleibt, die Oberflächenspannung. Die verschieden starke Adsorption an kristallographisch verschiedenen Flächen bedingt also, daß das Verhältnis von $x_a : x_b : x_c : x_d \dots$ verschoben wird und es muß sich, damit die Gibbs-Curiesche Beziehung ihre Gültigkeit behält, demnach das Verhältnis von $m_a : m_b : m_c : m_d \dots$ verschieben, d. h. der Kristall wird bei Gegenwart adsorbierbarer Stoffe seinen Habitus ändern müssen. Diese Voraussetzung hat sich in weitgehendem Maße bestätigen lassen²⁾.

1) Marc, Zeitschr. f. phys. Ch. 75, 710 (1911).

2) Marc u. Wenk, Zeitschr. f. phys. Ch. 68, 104 (1909); Wenk, Zeitschr. f.

Bei langsamem Eindunsten einer gesättigten Kalisulfatlösung erhält man schöne allseitig ausgebildete Kristalle, wie sie in Fig. 136 oben



Fig. 140.



Fig. 142.

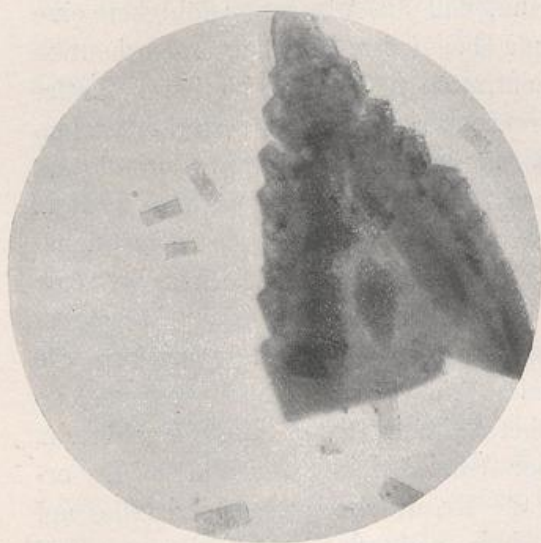


Fig. 141.

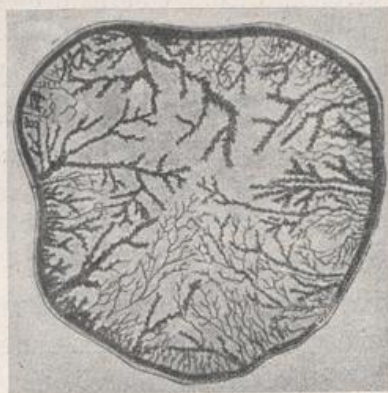


Fig. 143.

Fig. 140. Harnsäurekristalle aus einer rel. verdünnten Methylenblaulösung. Man sieht in der Mitte eines jeden Kristalls einen Kern, ähnlich den Kristallen von Fig. 139. Infolge der Verarmung der Lösung an Farbstoff nähern sich die Kristalle bei weiterem Wachsen in ihrem Äußeren den Kristallen aus reiner Lösung (Fig 138).

Fig. 141 u. 142. Harnsäurekristalle aus Bismarckbraun-haltiger Lösung (0,01 g in 100 ccm) bei gleicher Vergrößerung wie die Fig. 138—140. Wie dünnblättrig diese Kristalle sind, erkennt man daran, daß die darunterliegenden kleineren Kristalle noch vollständig scharf abgebildet sind (z. B. in Fig. 141 unten).

Kristallogr. 47, 125 (1909). Retgers, Zeitschr. f. phys. Ch. 9, 269 (1892). O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Ch. 8, 543.

dargestellt sind, setzt man aber der Lösung eine Spur eines Farbstoffes zu, der an den Kaliumsulfatkristallen adsorbiert wird, so erhält man unter den gleichen Bedingungen nur ein Gewirr feiner Kristalle von ganz dünnblättriger Beschaffenheit nach der seitlichen Endfläche, die sämtlich Durchkreuzungszwillinge nach dem Aragonitgesetz bilden (Fig. 137), während bei Gegenwart von gleichfalls anfärbendem Chinolingelb und Bismackbraun feine leicht zerbrechliche Nadeln entstehen (Fig. 136, mitte und unten). Zusätze von Farbstoffen, die nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße adsorbiert werden, zeigten keinen Einfluß auf den Kristallhabitus. Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen die beistehend abgebildeten Harnsäurekristalle, die sämtlich bei gleicher Vergrößerung abgebildet sind. Fig. 138 zeigt die Form der Kristalle aus reiner Lösung, Fig. 139 und Fig. 140 eine solche bei Gegenwart eines adsorbierbaren Zusatzes (Methylenblau) und zwar ist im ersteren Fall viel Farbstoff, ca. 1 cg in 100 ccm Lösung, im letzteren Fall wenig zugesetzt. Noch auffälliger ist die Veränderung des Habitus in Fig. 141 und Fig. 142, die Harnsäurekristalle bei Gegenwart von Bismackbraun zur Darstellung bringen.

Es ließ sich nun ferner dartun, daß die Adsorptionsfähigkeit eine obere Grenze besitzt¹⁾, die gerade bei kristallinen Adsorbentien teilweise bei recht niedrigen Konzentrationen des adsorbierbaren Stoffes erreicht wird. Oberhalb dieser Grenze wird bei noch so starker Steigerung der Konzentration des adsorbierbaren Zusatzes in der Lösung nichts mehr adsorbiert. Solche Oberflächen wollen wir gesättigte nennen. Hier ist die gesamte verfügbare Oberflächenenergie bei der Adsorptionsreaktion verbraucht worden. Solche gesättigte Oberflächen besitzen daher nicht mehr das Bestreben, sich zu verkleinern²⁾.

Gleichzeitig mit dieser Sättigung der Oberfläche verlieren die Kristalle die Eigenschaft als Keime zu wirken. Man kann solche Kristalle mit einer ziemlich stark übersättigten Lösung tagelang schütteln, ohne daß eine Entspannung dieser Übersättigung einträte³⁾. Es erklärt sich dies dadurch, daß auch die Keimwirkung eines Kristalles auf seiner Oberflächenenergie beruht, d. h. dadurch zustande kommt, daß

1) Marc, l. c. (1911); G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 74, 689 (1910).

2) Da die obere Grenze nicht kontinuierlich, sondern in scharfem Knick erreicht wird, so können wir nicht annehmen, daß die Oberflächenspannung durch die Adsorptionsreaktion asymptotisch auf einen sehr geringen Wert herabsinkt, sondern wir müssen tatsächlich annehmen, daß die Oberflächenspannung gesättigter Oberflächen gegen die betreffende Lösung gleich Null ist. Siehe hierüber Marc, Zeitschr. f. phys. Ch. 76, 58 (1911).

3) Marc u. Wenck, l. c.; Marc, Zeitschr. f. phys. Chem. 73, 685 (1910).

der Kristall den kristallisierbaren Stoff adsorbiert. Es ist ja im Grunde die Keimwirkung nichts anderes als das Bestreben, die Oberfläche zu verkleinern, statt zahlreicher kleiner einen großen Kristall zu bilden.

Die gesamten vorstehenden Betrachtungen sind auf einer experimentellen Grundlage aufgebaut; sie sind geeignet, uns Aufschluß über die Vielgestaltigkeit der Kristallwelt zu geben. In der Natur sind die Bedingungen, die zu einer vollständigen oder partiellen Immunisierung von Kristallkeimen führen können, natürlich zahlreich vorhanden. Überall da, wo gleichzeitig mit der kristallisierenden Substanz adsorbierbare Kolloidsubstanz vorkommt, werden die eigentümlichsten Zerrbilder von Kristallen entstehen können und wenn die Kolloidsubstanz in größerer Konzentration vorliegt, so wird die Ausbildung größerer zusammenhängender Kristalle überhaupt zur Unmöglichkeit werden. Wir gelangen dann zu Gebilden, die aus lauter feinsten Einzelindividuen bestehen. Solche Gebilde werden z. B. erhalten, wenn ein kristallinischer Stoff auf einem erstarrenden Gel zur Abscheidung gelangt. Es sind das die vielfach auf Opalen und anderen Gelen beobachteten Dendrite, wie man sie nach Liesegang¹⁾ auch künstlich erhalten kann, wenn man z. B. auf erstarrender Gelatine Kaliumchromatlösung kristallisieren läßt. Man erhält dann die in Fig. 143 abgebildeten schönen Dendritformen.

Wir wollen nun die Frage noch diskutieren, ob die Oberflächenspannung der einzige Faktor ist, der auf die äußere Form der Kristalle Einfluß hat.

Diese Frage muß nach unserer jetzigen Kenntnis verneint werden. Theoretisch läßt sich nämlich voraussehen, daß eine Fläche mit einer größeren Oberflächenspannung auch eine größere Löslichkeit besitzen muß, genau so, wie von zwei Stoffen, die energetisch verschieden sind, wie rhombischer und monokliner Schwefel, stets der energiereichere auch die stärkere Löslichkeit besitzt. Groß braucht aber dieser Unterschied nicht zu sein, und tatsächlich erscheint der Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Flächen desselben Kristalles im allgemeinen sehr unbedeutend, denn bisher konnte ein solcher von den verschiedensten Experimentatoren nicht nachgewiesen werden. Erst Ritzel²⁾ ist es geglückt, einwandfrei zu zeigen, daß man z. B. an Steinsalz verschiedene Löslichkeit findet, je nachdem man an demselben eine Würfel- oder eine Oktaederfläche anschleift. Dieses Resultat läßt sich ohne

1) Geschichtete Strukturen, Zeitschr. f. anorgan. Ch. 48, 364 (1906). Siehe hierüber auch Leitmeier, Kolloid.-Zeitschr. 1909, H. 6.

2) Zentralbl. f. Mineralogie 1910, 498. Zeitschr. f. Kristallogr. 1911.

weiteres auf alle Kristalle ausdehnen; dieselben besitzen in kristallographisch verschiedenen Richtungen verschiedene Löslichkeit. Diese Löslichkeitsdifferenz muß nun auch einen Einfluß auf die definitive Kristallform haben. Wie wir gesehen hatten, hat die Oberflächenspannung das Bestreben, dem Kristall die Form zu geben, bei welcher seine Oberflächenenergie ein Minimum ist. Dies würde ihr aber nur gelingen, wenn die Löslichkeit sämtlicher Flächen die gleiche wäre. Die verschiedene Löslichkeit ihrerseits besitzt das Bestreben, den Kristall so wachsen zu lassen, daß die löslichere Fläche verschwindet, die weniger lösliche sich bildet. Die Form, die der Kristall tatsächlich annimmt, wird eine Resultante aus diesen beiden Wirkungen sein. Auf den Kristallhabitus werden also zwei Faktoren ändernd einwirken können: Erniedrigung der Oberflächenspannung durch adsorbierbare Zusätze und Änderung der Löslichkeit.

Auf die Oberflächenspannung wirken gerade kleine Zusätze im allgemeinen stark beeinflussend. Das Gegenteil gilt von der Beeinflussung der Löslichkeit; diese erfolgt meist nur durch eine wesentliche qualitative Veränderung des Lösungsmittels, also durch starke Zusätze. Die Beeinflussung der Oberflächenspannung bewirkt, wie wir gesehen hatten, im allgemeinen Verzerrungen des Kristalls, während eine Änderung in den relativen Löslichkeitsverhältnissen das Auftreten neuer Formen begünstigt. So fand bekanntlich Hauy, daß Gegenwart größerer Mengen von Harnstoff die Abscheidung des Kochsalzes als Oktaëder bedingt und spätere Autoren¹⁾ konnten zeigen, daß eine Reihe weiterer Zusätze wie Formamid, CuCl_2 , Essigsäure, Ammoniumacetat und andere dieselbe Wirkung besitzen. Die Untersuchungen Ritzels haben deutlich gezeigt, daß diese Tatsache darauf zurückzuführen ist, daß die Oktaëderfläche bei Gegenwart dieser Zusätze weniger löslich wird als die Würfelfläche.

So werden also kleine Verunreinigungen Verzerrungen, wesentliche Änderung in der Zusammensetzung der Lösung das Auftreten neuer Formen begünstigen. In der Natur finden wir beides vertreten. Wir finden stark verzerrte, vielfach in Spießen und haarfeinen Nadeln ausgebildete Kristalle, wir finden aber auch das Auftreten neuer Formen; so konnte z. B. in den Staßfurter Salzlagerstätten oktaëdrisch ausgebildetes Steinsalz von Precht aufgefunden werden.

Selbstverständlich können sich auch bei Abwesenheit von Verunreinigungen Zerrkristalle abscheiden, dann nämlich, wenn die Kristal-

1) Körbs, Zeitschr. f. Kristallogr. 43, 451 (1907).

lisation rasch erfolgt, denn rasche Vorgänge führen meist zu instabilen Produkten.

Auf die Rolle, die die Adsorption der in der Atmosphäre vorhandenen Agentien, namentlich des Wasserdampfes, und des Ammoniaks an den Oberflächen der Gesteine bei der Verwitterung derselben zu spielen vermag, hat wohl zuerst Linck¹⁾ und in einer Experimentalarbeit auf seine Veranlassung Gabriel²⁾ hingewiesen. Namentlich das Auftreten der dunklen Verwitterungsrinden der Gesteine in niederschlagsarmen Gegenden wie in den tropischen Wüsten dürfte im wesentlichen durch eine Adsorption der atmosphärischen Agentien zu erklären sein.

Ich glaube, daß die vorstehenden Erörterungen genügen werden, um Ihnen die Bedeutung der Oberflächenchemie, dieses neuesten Zweiges der physikalischen Chemie, für die Mineralogie und Petrographie, zu vergegenwärtigen. Es ist ein großes Verdienst Doelters³⁾, auf diese Bedeutung nachdrücklich hingewiesen zu haben.

1) Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch. 35 (1900).

2) Diss., Jena 1909.

3) Aus dem Grenzgebiet des Organischen u. Anorganischen. Graz, Rektoratsrede (1906).

XIII. Vorlesung.

Allgemeine geochemische Betrachtungen.

Literatur.

- A. Entstehung der Erde und Zustand des Erdinnern.
Arrhenius, Das Werden der Welten, Leipzig 1908.
Baur, Chemische Kosmographie, München 1903.
Thiene, Temperatur und Zustand des Erdinnern, Jena 1907. (Hier eine vollständige Literaturübersicht.)
Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903; spez. S. 181 ff.
- B. Vulkanismus.
W. Branco, Jahresh. d. V. f. Vaterl. Naturk., Stuttgart 1894.
Daubrée, Bull. soc. geol. de France 1891, 313.
Linck, Neues Jahrb. f. Min. 1907, 91 ff.
Arrhenius, Geologiska Foreningens Förh. 22, 395 (1900).
Sapper, Fortschritte der naturw. Forschung II, 115 (1910).
- C. Meteoriten.
Cohen, Meteoritenkunde I—III, Stuttgart 1894.
- D. Gesteinsbildung.
Daubrée, Experimentalgeologie, Braunschweig 1880.
Fouqué et Lévy, Synthèse des Minéraux et des roches, Paris 1882.
Doelter, Petrogenesis, Braunschweig 1906.
Becke, Denkschr. der Mathem. Naturw., Klasse der Kaiserl. Akademie der Wissensch., Bd. LXXV, Wien 1903.

Wir wollen unsere Ausführungen heute damit beschließen, daß wir einen Überblick auf die Entstehung und Ausbildung unserer Erde, soweit sie anorganischer Natur ist, werfen. Wir werden hierbei im Gegensatz zu unseren früheren Stunden uns vielfach auf rein hypothetischer Grundlage bewegen. Unsere wesentlichste Aufgabe soll darin bestehen, uns zu orientieren, wie einerseits die Gesetze der chemischen Gleichgewichtslehre uns eine Handhabe bieten können, um die eine oder andere bestehende geologische Theorie auf ihre Stichhaltig-

keit zu prüfen und andererseits uns selbst neue Theorien für unerklärte Erscheinungen zu schaffen, die zum mindesten mit den Beobachtungen nicht im Widerspruch stehen dürfen.

Naturgemäß können wir uns hier nur auf einige wenige Streiflichter beschränken, angesichts der großen Mannigfaltigkeit der geologischen Erscheinungen und der Kürze der verfügbaren Zeit.

Wir beginnen ab ovo mit der Entstehung unseres Planeten. Der Kant-Laplaceschen Theorie über den Ursprung desselben aus der Sonne dürften heutzutage ernste Zweifel kaum mehr entgegengebracht werden.

Die Erde ist zunächst eine riesige Wolke hochverdünnter Gase. Die Oberflächenkräfte sind nun bestrebt, dieser Gasmasse eine kleinere Oberfläche zu geben. Die Dichte der Gasmasse nimmt stetig nach einem Zentrum hin zu, während ihr Volumen abnimmt und schließlich wird ein Ruhezustand erreicht, wenn die Expansivkraft der Gase dieser Oberflächenwirkung das Gleichgewicht hält.

Hierbei wird die gesamte Oberflächenenergie dieses enormen Systems in Form von Wärme frei und bringt die im kalten Weltraum bereits fast erkalteten Gasmassen auf außerordentlich hohe Temperaturen.

Thomson und Joule haben gezeigt, daß, wenn man stark komprimierte Gase sich ohne Leistung äußerer Arbeit ausdehnen läßt, sie sich merklich abkühlen. Umgekehrt müssen wir also Wärmeentwicklung erwarten, wenn sich ein Gas, ohne daß ihm Energie zugeführt wird, zusammenzieht. Das ist die Wärmequelle, der die Erde ihr Dasein als bewohnbarer Planet verdankt.

Der hochverdünnte Weltennebel ist eine glühende Gaskugel geworden. Durch den starken, allseits nach dem Zentrum gerichteten Oberflächendruck, der hier mit der Anziehungskraft, der Schwerkraft, zu identifizieren ist, werden die inneren Gaspartien der Kugel auf eine ganz bedeutende spezifische Dichte gebracht, während die äußerst hohe Temperatur eine Verflüssigung durch den Druck unmöglich macht.

Über die Natur der Stoffe, die diesen Gasball ausmachen, können wir uns keine rechte Vorstellung machen. Es ist fast sicher, daß von den uns bekannten Verbindungen wohl kaum eine in demselben enthalten ist. Da, wie wir mehrfach erwähnt haben, alle Gase als in allen Verhältnissen mischbar anzunehmen sind, so ist an irgend eine stoffliche Differentiation zunächst nicht zu denken.

Allmählich beginnt die Gaskugel von ihrer Peripherie aus zu erkalten. Es beginnen die hitzebeständigsten Verbindungen, die Oxyde

der unedelsten Metalle und Metalloide sich zu bilden, und schließlich treten die ersten Nebel auf, Nebel der höchst siedenden Stoffe. Diese Nebel sinken ihrem höheren spezifischen Gewicht entsprechend nach innen. Weit kommen sie hierbei wohl nicht, sondern müssen an den heißeren Stellen wieder verdampfen. Aber nun ist ein neues Stadium in der Abkühlungsphase eingetreten. Die sich stets neu an der Oberfläche bildenden und nach unten sinkenden Nebel, die sich hier wieder auflösen, bewirken eine Durchrührung der Schicht und einen vermehrten Wärmetransport von innen nach außen. Immer stärker werden die Kondensationen an der Oberfläche, immer kräftiger und tiefergreifend die Durchrührung.

Dieser Vorgang müßte nun eigentlich so weiter gehen, bis der gesamte Weltkörper so weit abgekühlt wäre, daß eine Kondensation im Innern desselben möglich wäre, d. h. bis die Temperatur des Kernes unter die oberste kritische Temperatur gesunken wäre. Ob dies aber stattfinden wird, erscheint sehr fraglich. Vermutlich ist die Dichte der Gase im Innern bei den hohen, auf ihnen lastenden Drucken so groß, daß die verdichteten Stoffe nur bis zu einer gewissen Grenze einsinken werden. Es wird also wohl zunächst nur in einer äußeren Zone Verflüssigung eintreten, während der Kern noch im überkritischen Zustande verbleibt.

Die äußere verflüssigte Zone ist vorläufig noch homogen; bei den hohen Temperaturen sind noch alle in Betracht kommenden Stoffe mischbar; bei weiterem Erkalten tritt aber eine Differentiation ein. Das flüssige Magma trennt sich in zwei Schichten, eine im wesentlichen kieselsäurereiche und eisenarme und eine eisenreiche und kieselsäurearme. Die eisenreichere sinkt, ihrem höheren spezifischen Gewicht gemäß, nach unten und drängt so die kieselsäurereiche Schicht von dem inneren Gaskern ab. Was mit diesem Gaskern weiterhin geschehen ist, ob derselbe, durch untersinkende flüssige Eisenmassen durchrührt, sich verflüssigt hat, oder ob, wie Arrhenius annimmt, ein Kern aus überkritischen Gasen fortbesteht, darüber irgendwelche Vermutungen zu äußern, dürfte müßig sein. Alle Schlüsse auf Grund physikalischer Beobachtungen müssen als unzulänglich betrachtet werden bei unserer gänzlichen Unkenntnis der physikalischen Eigenschaften von Gasen unter so enormen Drucken. Mit sinkender Temperatur entfernt sich die kieselsäurereiche Schicht in ihrer Zusammensetzung immer mehr von der eisenreichen, während gleichzeitig immer zahlreichere Verbindungen in derselben existenzfähig werden.

Es kann nun zweierlei eintreten. Entweder es tritt in dieser äußeren Schicht bei sinkender Temperatur eine weitere flüssige Differentiation ein, oder das kieselsäurereiche Magma bleibt dauernd in allen seinen Teilen homogen. Wir haben bereits in Kap. 7, S. 84 erwähnt, daß für die uns bekannten Gesteine die Annahme berechtigt erscheint, daß sie sämtlich aus ein und demselben Urmagma entstanden seien. Wir dürfen aber nicht vergessen, daß alle unsere Kenntnisse, die aus den Vulkanschloten herausgeschleuderten Proben mit eingeschlossen, sich auf kaum mehr als eine Tiefe von 40—50 Kilometer erstrecken dürften, während man die Dicke der Silikatschicht im allgemeinen zu rund 1200 Kilometer anzunehmen pflegt.

Es ist also durchaus möglich, daß eine zweite flüssige Differentiation stattgefunden haben mag, daß sich über dem flüssigen Eisenkern eine zweite flüssige Kugelschale befinden könnte.

Unter allen Umständen verbleibt zuletzt eine äußere homogene kieselsäure- und oxydreiche Schicht von recht erheblicher Mächtigkeit, die von den Vorgängen im Innern ziemlich unabhängig ist.

Auf diese äußere Schicht, mit der wir uns jetzt lediglich befassen wollen, werden im allgemeinen die Betrachtungen Anwendung finden können, die Tammann für die Abkühlung eines homogenen Weltkörpers angestellt hat¹⁾:

Sobald die Temperatur genügend weit gesunken ist, beginnt die Masse an ihrer Oberfläche zu erstarren. Die erstarrten Schollen, die spezifisch schwerer sind als die Schmelzen, sinken in die Tiefe, wo sie alsbald wieder schmelzen und bewirken so eine dauernde Durchrührung der Schicht, so daß in derselben das Temperaturgefälle relativ gering ist. Allmählich werden die Schollen immer weiter und weiter ins Innere der Silikatschicht gelangen können, die Durchrührung derselben eine immer tiefergehende werden müssen.

Diese Durchrührung hat aber eine Grenze. Wie wir in Kap. 3, S. 30 gesehen hatten, ändert sich das Verhalten der Stoffe bei hohen Drucken insofern, als sie bei denselben unter Volumenausdehnung kristallisieren dürften. Der erwähnte Wert $\frac{dT}{dp}$ (Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck), der anfänglich positiv war, nimmt bei zunehmendem Druck ab, erreicht zuletzt den Wert Null, um sodann zunehmend stärker negativ zu werden. Der Schmelzpunkt besitzt demnach bei zunehmendem Druck ein Maximum. In diesem Maximum muß das

1) Kristallisieren und Schmelzen, S. 181 ff.

Volumen von Schmelze und Kristall gleich sein. Oberhalb desselben wird der Stoff unter Kontraktion, unterhalb unter Dilatation kristallisieren. Bis zu diesem maximalen Schmelzpunkt wird demnach die energische Durchrührung stattfinden, unterhalb desselben werden die kristallisierenden Schollen nicht untersinken und eine geringe Durchrührung hier nur dadurch zu erwarten sein, daß durch die Kristallisation lokale Dichteänderungen in der zurückbleibenden Schmelze sich bilden werden. Infolgedessen wird hier die Erstarrung wesentlich langsamer fortschreiten.

Über die Tiefe dieses maximalen Schmelzpunktes können wir keinerlei irgendwie begründete Angaben machen. Vorläufig ist noch nicht einmal die Ausdehnung der Silikate beim Schmelzen einigermaßen genau ermittelt. Barus¹⁾ gibt dieselbe zu 3,4—3,9% an, woraus sich ein Wert von $\frac{dT}{dp}$ zu 0,025° pro Atmosphäre berechnet, während Vogt²⁾ diese Werte für fünfmal zu groß hält. Dementsprechend sind auch alle auf die oben gegebene Formel basierten Berechnungen über die Lage des maximalen Schmelzpunktes gänzlich illusorisch und haben noch nicht einmal den Wert roher Schätzungen. (v. Wolff³⁾ schätzt ihn zu 150 km, Doelter⁴⁾ zu 300 km.) Das äußerste, was man sagen kann, ist, daß er wohl in der ersten Hälfte der Silikatschicht liegen dürfte.

Wir fragen uns nun, in welchem Zustand sich die Erde augenblicklich befindet. Wir hatten bereits einen Fall in der Natur betrachtet, in dem ganz ähnliche thermische Verhältnisse vorliegen dürften, wie bei unserer erstarrenden Erdkugel: es waren dies die Gletscher. Wir hatten hier eine innere, ziemlich konstante Wärmequelle und eine äußere, stark wechselnde, aber jedenfalls meist viel kältere Atmosphäre. Die Folge hiervon war ein System mit einer äußeren, kaum einige Meter mächtigen Schicht, in der die Temperatur von der Außentemperatur stark abhängig war, während in der ganzen übrigen Masse die Temperatur des Schmelzpunktes herrscht und dauernd Wärme vom Erdboden in die Atmosphäre transportiert wird.

Ganz ebenso auch bei der Erde. Im Innern haben wir den glutflüssigen Eisenkern bzw. den überkritischen Gaskern, jedenfalls eine große Masse von außerordentlich hoher Temperatur. Außen haben wir den kalten Weltenraum. Die Folge davon ist ein dauernder Wärme-

1) Phil. Magaz. (5) 35 (1893), S. 186, 306.

2) Die Silikatschmelzlösungen, Christiana 1904, S. 210.

3) Monatsber. d. deutschen geol. Gesellsch. 1906, 185.

4) Petrogenesis, Braunschweig 1906, S. 3.

transport von innen nach außen, und diese Wärme muß die gesamte Silikatmasse auf ihrem Schmelzpunkt erhalten. Über dieser festen, aber mit Schmelze dauernd in Berührung stehenden Masse befindet sich schließlich noch eine Schale, in der die aus dem Innern zuströmende Wärme nicht ausreicht, um die durch Strahlung an den Weltenraum abgegebene auszugleichen. In dieser Schale wird alles starr sein und in ihr werden wir ein Temperaturgefälle von dem Schmelzpunkt der Silikate bis auf die Temperatur der Oberfläche haben. Da wir umgekehrt dieses Temperaturgefälle kennen (geothermische Tiefenstufe), so können wir aus demselben die Tiefe der erstarrten Außenschale berechnen.

Setzen wir den Schmelzpunkt der häufigsten Silikate (Feldspate, Kalk-, Magnesiasilikate) zu rund 1200° und unter Berücksichtigung der Schmelzpunktzunahme durch den Druck zu 1300° , so wird sich die Tiefe der vollständig erstarrten Kruste zu rund 40—50 km ergeben (Temperatursteigerung zu 30° pro Kilometer vorausgesetzt).

Unterhalb dieser Temperatur wird dann eine Temperaturzunahme nach dem Innern nur insoweit bestehen, als der Schmelzpunkt mit dem Druck steigt, und jenseits des Schmelzpunktmaximums wird die Temperatur sogar wieder nach dem Innern zu abnehmen, soweit als überhaupt die Erstarrung reicht.

Aus diesem Zustand der Erde können wir auch die geologischen Erscheinungen und die jetzt noch stattfindenden seismischen und vulkanischen Vorgänge leicht erklären.

Es ist klar, daß bei dem geschilderten Zustand jede, wenn auch noch so geringe Druckschwankung von einem Schmelzen oder Kristallisieren begleitet werden muß. Denken wir uns, das Erdinnere erfährt eine plötzliche Druckentlastung, z. B. durch Spaltenöffnung an der Erdoberfläche, so muß sich alsbald das Magma im Innern unter Volumvermehrung verflüssigen, das unterhalb des maximalen Schmelzpunktes liegende aber gleichfalls unter Volumvermehrung zunehmend kristallisieren. Es muß daher flüssiges Magma emporgedrückt werden, und zwar zu einer Höhe, bis durch den vermehrten Druck die Schmelzung über bzw. Kristallisation unter dem Maximum des Schmelzpunktes wieder zum Stillstand gebracht wird.

Dieses Gesteinsmagma dringt also in den Gesteinspalten in die Höhe und breitet sich unter den Gesteinsdecken aus. Unter Umständen gelangen die Magmenmassen auch bis an die Erdoberfläche und geben so das Material zur Bildung der Basalte und anderer Ergußgesteine.

Das Magma, das einen im Inneren vorhandenen Hohlraum ausgefüllt hat, beginnt zu kristallisieren. Hierbei muß aber der Dampfdruck, da das Magma stark wasserhaltig ist, zunehmen, wie aus folgender Betrachtung hervorgeht:

Denken wir an das Beispiel von Silbernitrat und Wasser, von denen flüssige Gemische in allen Verhältnissen bekannt sind (Kap. 6, S. 79). Der Dampfdruck des geschmolzenen Silbernitrats ist sehr gering, ebenso derjenige des reinen Wassers bei seinem Schmelzpunkt. Der Dampfdruck gesättigter Silbernitratlösungen bei mittlerer Temperatur, also z. B. 120°, ist aber recht bedeutend. Der Dampfdruck der sämtlichen möglichen gesättigten Silbernitratlösungen zwischen dem Schmelzpunkt des reinen Silbernitrats und demjenigen des reinen Wassers hat also ein Maximum. Wenn sich daher eine solche bei hohen Temperaturen, z. B. 190°, gesättigte Silbernitratlösung abkühlt, so kristallisiert Silbernitrat und gleichzeitig steigt der Dampfdruck¹⁾.

Ganz analog wird der Dampfdruck bei der Kristallisation des Magmas ansteigen und es kann vorkommen, daß er das überlagernde Deckgebirge sprengt. Es kommt zu einer Eruption. Eine einmalige Eruption kann zur Bildung der bekannten „Mare“ führen, wie wir solche vielfach aus älteren geologischen Perioden kennen und namentlich auf dem Monde in großer Zahl vorfinden.

Durch die Öffnung der Spalte erfolgt Druckentlastung. Der Kristallisationsvorgang wird unterbrochen und setzt erst bei weitergehender Abkühlung wieder ein. Es kann also zu einer erneuten Eruption kommen und zwar wird dies bei um so kleineren Überdrücken erfolgen, je weniger das in den Eruptionsschlot gedrängte Magma sich in demselben bereits verfestigt hat. Bei engen Schloten wird eine solche Verfestigung relativ schnell, bei weiten langsam erfolgen und dementsprechend werden bei den ersteren die Eruptionen selten aber heftig, bei den letzteren häufig aber weniger heftig auftreten.

Auf eine etwas andere, gleichfalls recht plausible Weise sucht Arrhenius die Tätigkeit der Vulkane zu erklären. Wir kommen auf die Theorie von Arrhenius sofort zu sprechen, wollen uns aber zuvor über die Ursachen der Druckschwankungen und die Bildung der Hohlräume in der erstarrten Erdkruste informieren.

Die meisten Hohlräume im Erdinnern dürften auf die Gebirgsfaltung zurückzuführen sein. So hat man überall unter großen Gebirgsmassiven, wie den Alpen, wesentliche Massendefekte, unter den

1) van't Hoff, Vorlesungen I, S. 34, 35.

starken Senkungen der Ozeane dagegen Massenüberschüsse nachweisen können.

Daß bei dem Vorgang der Erstarrung selbst Hohlräume entstehen werden, ist einleuchtend, denn die Verfestigung erfolgt ja unter Volumverminderung, und da sicherlich nicht die Erstarrung sämtlicher Teile gleichzeitig erfolgt sein dürfte, so ist es klar, daß bereits ein festes Gerüst bestand, in dem noch flüssige Partien vorhanden waren, die dann unter Kontraktion erstarrten. Diese Hohlräume dürften aber längst ausgefüllt sein. Es gibt aber noch eine Reihe anderer Vorgänge, die in dem bereits erstarrten Gestein sich vollziehen können, das sind die Umwandlungserscheinungen. Wir haben ja zahlreiche Umwandlungsvorgänge kennen gelernt, die sich alle unter Volumänderung vollzogen, und zwar ist meist das bei tieferer Temperatur beständige Produkt spezifisch dichter, als das bei höherer Temperatur stabile. Es wird daher im allgemeinen die bei der Abkühlung erfolgende Umwandlung mit einer Kontraktion verknüpft sein. Dadurch können aber ganz erhebliche Druckschwankungen, starke Dislokationen und Bildung von Hohlräumen entstehen.

Auf diese Umwandlungsvorgänge in der erstarrten Erdkruste glaubt Tammann die wesentlichsten Ursachen der Erdbeben zurückführen zu können. Eine Bestätigung für diese Ansicht können wir in der Tiefe sehen, aus der nach unseren seismischen Aufzeichnungen die Erdstöße kommen. Diese Tiefe ist 10—50 km. Wir hatten oben gesehen, daß wir die Decke der vollständig erstarrten Erdkruste zu 40 bis 50 km annehmen müssen. Diese Entfernung muß also die äußerste sein, in der durch Umwandlungsvorgänge hervorgerufene Dislokationen stattfinden können. Andererseits haben wir im Verlauf der Vorlesung mehrfach gesehen, daß die Umwandlungsvorgänge um so träger verlaufen, je tiefer die Temperatur ist. Umwandlungsvorgänge in trockenem Gestein, also bei Abwesenheit eines Lösungsmittels, werden unterhalb 300° relativ selten sein. 300° entsprechen aber einer Tiefe von 10 km, die wir angenähert als die äußere Erdbebenzone ansehen dürfen.

Nach unseren Erörterungen sind also Vulkanausbrüche einmal an erhebliche Druckschwankungen, sowie an das Vorhandensein von Hohlräumen geknüpft. Beides wird sicherlich in einem gewissen Zusammenhange stehen. Es wird hiernach auch erklärlich, wenn vulkanische Ausbrüche dort besonders häufig sind, wo erhebliche Druckdifferenzen auf einem relativ kleinen Raum bestehen. Das ist aber da der Fall, wo Gebirge steil in das Meer abfallen.

Setzen wir die Tiefe des Meeres zu 7—8000 m, die Höhe des Gebirges zu 2—3000 m und das spezifische Gewicht der Gesteinsmasse zu rund 3, so haben wir auf einer relativ geringen Entfernung eine Druckdifferenz von ca. $10\,000 \times (3-1) = 20\,000$ kg. Geringe Schiebungen im Innern können also an solchen Stellen das Gesteinsmagma auf einen um 20000 kg niedrigeren Druck bringen, was natürlich sofortige Verflüssigung und starke Volumvermehrung herbeiführen muß. So finden wir denn auch den weitaus größten Teil der Vulkane in unmittelbarer Nähe des Meeres.

Von dieser letzteren Tatsache geht auch Arrhenius bei seiner bereits erwähnten Theorie der Vulkane aus, die wir hier noch kurz skizzieren wollen.

Arrhenius führt die Eruption auf die Wirkung des aus dem Magma entweichenden Wasserdampfes zurück. Das aus dem Magma

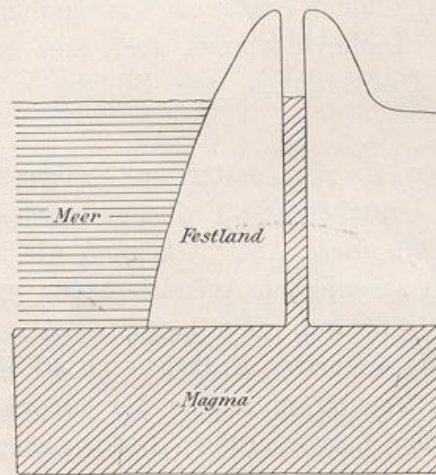


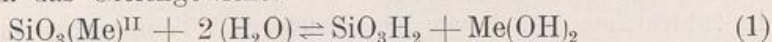
Fig. 144.

bei Druckerniedrigung frei werdende Wasser ist gasförmig, wenn die Temperatur, wie das wohl mit Sicherheit angenommen werden kann, 365° , die kritische Temperatur des Wassers, übersteigt. Es entweicht in Blasen und reißt Magmenteile aus dem Vulkanschlot mit fort. Damit sich nun aber dieser Vorgang wiederholen kann, ist es nötig, daß von neuem Wasser zu dem Silikatismagma hinzutritt. Dies findet statt durch den porösen Meeresboden, der also hier gewissermaßen als semipermeable Membran wirken soll.

Das Schema eines Vulkans nach Arrhenius wäre demnach in Figur 144 zu sehen.

Das Magma in dem Vulkanschlot steht etwa in der Höhe der Meeresoberfläche. Die Meerestiefe wird extrem zu 10000 Metern angenommen. Dann lastet auf der Magmamasse im Behälter ein etwa 17000 Atmosphären höherer Druck als auf dem Meeresboden, und wenn tatsächlich jetzt Wasser zum Magma treten soll, so müßte das Silikat einen osmotischen Druck von mehr als 17000 Atmosphären gegen das Wasser besitzen. Das erscheint nun zunächst angesichts der geringen Löslichkeit des Silikats sehr unwahrscheinlich, wenn wir nicht gänzlich veränderte chemische Eigenschaften des Wassers bei

diesen hohen Temperaturen annehmen wollen. Zu einer solchen Annahme sind wir aber sehr berechtigt. Das Wasser nimmt mit steigender Temperatur zunehmend stärker saure Eigenschaften an; während es bei Zimmertemperatur praktisch undissoziiert ist, zeigt es bei höherer Temperatur eine merkliche Dissoziation. Bereits bei 300° dürfte Wasser ebenso stark dissoziiert sein als Kieselsäure, d. h. eine ebenso starke Säure sein als diese und bei 1000° könnte es etwa 50—100mal so stark dissoziiert sein als Kieselsäure. Bei dieser Temperatur würde also Wasser imstande sein, Kieselsäure aus ihren Verbindungen auszutreiben, d. h. das Gleichgewicht:



würde praktisch vollständig auf der rechten Seite der Gleichung liegen. Es wird bei dieser Temperatur durch Wasseraufnahme freie Säure und freie Base gebildet. Durch die Wasseraufnahme steigt nun aber auch das Volum des Magmas. Dasselbe wird in dem Vulkanschlot in die Höhe gepreßt und gelangt so an Stellen tieferer Temperatur. Dementsprechend verschiebt sich das Gleichgewicht der Gleichung 1 wieder zugunsten der linken Seite; es wird Wasserdampf frei, der nun die teils noch flüssigen, teils schon erstarrten Magmenteile aus dem Vulkanschlot austreibt, d. h. eine erneute Eruption herbeiführt.

Wie das in der Tiefe erstarrende Magma, sowie das in den Gängen und an der Oberfläche der Erde sich verfestigende, je nach der Geschwindigkeit, mit denen der Vorgang sich vollzieht, und je nach den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen, verschieden struierte Gesteine zu geben vermag, das ist bereits in den vorhergehenden Kapiteln mehrfach besprochen worden. Noch wenig berücksichtigt worden ist aber die chemische Natur des Magmas und die chemischen Vorgänge, die sich vor, während und nach der Kristallisation desselben abspielen.

In dem homogenen flüssigen Magma sind zweifellos zahlreiche Stoffe enthalten, die zu chemischen Reaktionen miteinander befähigt sind. Der Zustand desselben wird daher dem Gesetze der Massenwirkung unterworfen sein. Ferner wird derselbe von der Temperatur und dem Druck ganz wesentlich abhängen. So werden in ein und demselben Magma bei sehr hohen und bei relativ tiefen Temperaturen sehr verschiedene Stoffe enthalten sein können. Wir hatten ja gerade vorhin gesehen, daß z. B. Silikatmagmen bei hohen Temperaturen vermutlich durch das Wasser zerlegt werden, während bei sinkender Temperatur sich wieder Wasser und Silikat bilden. Bleibt hierbei der Druck genügend hoch, so kann das Magma dennoch homogen sein. Aber auch

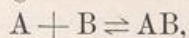
bei Abwesenheit von Wasser werden in dem Magma viele Zustandsänderungen vor sich gehen können. So ist es durchaus möglich, daß die einfacheren Silikate bei den hohen Temperaturen und Drucken zerfallen sein dürften in Kieselsäure-Anhydrid und freie Base. Vor allen Dingen aber ist es eine bekannte Tatsache, daß die Oxyde der Metalle bei steigenden Temperaturen zunehmend zerfallen, und daß überhaupt komplizierte Verbindungen erst bei den tieferen Temperaturen beständig werden.

In welcher Richtung hierbei Druck und Temperatur wirksam sind, das geht ohne weiteres aus dem Gesetz von Actio und Reactio hervor. In zahlreichen Fällen werden Druck und Temperatur in der gleichen Richtung wirken, in wohl weitaus den meisten Fällen dagegen in entgegengesetzter Richtung. So werden die Karbonate und Hydrate mit zunehmendem Druck beständiger, mit zunehmender Temperatur unbeständiger. Daß hierbei die Wirkung der Temperatursteigerung diejenige der Drucksteigerung übertrifft, geht aus der Tatsache deutlich hervor, daß wir in den Tiefengesteinen kein einziges Hydrat und mit Ausnahme des Cancrinites wohl auch kein einziges Karbonat kennen.

So extrapoliert Riesenfeld¹⁾ aus seinen Messungen am Kalziumkarbonat für 1300° einen Dissociationsdruck von 2690 Atm., für 1400° 89400 Atm. und für 1500° 6790000 Atm. Zu ähnlichen Werten führt auch eine Berechnung aus den von uns in Kap. II, S. 19 angeführten Messungsergebnissen J. Johnstons.

Die chemische Natur des Magmas ist natürlich für die Natur der sich aus demselben abscheidenden Produkte von größter Bedeutung. Wir hatten bereits bei einer Gelegenheit erwähnt, daß aus einem in der Tiefe kristallisierenden Magma schon deswegen vielfach andere Produkte entstehen können, weil viele Stoffe bei geringeren Drucken unbeständig werden.

Wählen wir ein abstraktes Beispiel: In einem unter Druck stehenden Magma bestehe folgendes Gleichgewicht



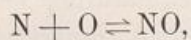
das sehr stark auf seiten der Zerfallsprodukte liegt. Beim Abkühlen kann aus demselben entweder nur A und B und eventuell kein oder nur wenig AB sich abscheiden. Bei niedrigen Drucken könnte dagegen das Gleichgewicht umgekehrt liegen und es würde sich eventuell nur AB abscheiden können.

Aber selbst wenn das Gleichgewicht von dem Druck nur wenig

1) Journ. de Chimie physique VII, 561 (1909).

abhängig wäre, wie das ja bei all den Reaktionen der Fall ist, die mit relativ geringen Volumänderungen sich vollziehen, könnten wir zwei chemisch recht verschiedene Magmen zur Kristallisation bringen, je nachdem wir das Magma bis zum Beginn der Kristallisation rasch oder langsam sich abkühlen lassen und die Kristallisation selbst sich rasch oder langsam vollziehen lassen.

Es braucht eben das homogene Gleichgewicht ganz ähnlich, wie wir das bei dem heterogenen gesehen hatten, Zeit, um sich einzustellen, und zwar erfolgt diese Einstellung *ceteris paribus* auch hier um so langsamer, je tiefer die Temperatur ist. Durch rasche Abkühlung vermögen wir Gleichgewichte, die für sehr hohe Temperaturen gelten, leicht auf tiefe Temperaturen zu retten, und hier können sie sich unter Umständen so langsam in das für diese Temperatur geltende Gleichgewicht umsetzen, daß wir sie für vollständig stabil halten. Das Stabilisieren solcher, für hohe Temperaturen geltender, Gleichgewichte durch rasches „Abschrecken“ ist dem Chemiker ein gewohntes Verfahren. So wird, um nur ein Beispiel zu nennen, bei der Darstellung von Stickstoffoxyden aus Luft nach dieser Methode im Großen verfahren. Das Gleichgewicht

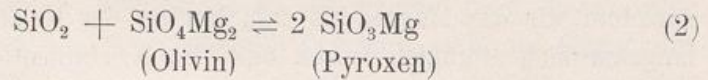


das bei tiefen Temperaturen vollständig auf seiten der Zerfallsprodukte liegt, wird bei höheren Temperaturen zunehmend zugunsten des NO verschoben. Durch Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen im Flammenbogen und rasches Abkühlen kann man das im Flammenbogen gebildete Gleichgewicht fast unverändert auf tiefe Temperaturen retten und nun erfolgt bei diesen die notwendige Rückbildung der Zerfallsprodukte so langsam, daß uns das NO dauernd stabil zu sein scheint.

Auch die Natur bedient sich häufig dieses Kunstgriffes. In den langsam sich abkühlenden und kristallisierenden Tiefengesteinen dürfte das Magma, wenn die Kristallisation einsetzt, sich vollständig im Gleichgewicht befinden. Dieses Gleichgewicht wird nun durch die Kristallisation selbst gestört, da die Konzentration der an demselben teilnehmenden Stoffe geändert wird.

Bei der langsamen Kristallisation wird nun die Gleichgewichtseinstellung stets mit derselben Schritt halten. Es werden nur Magmen kristallisieren, die in sich dauernd im Gleichgewicht sind. Anders bei den an der Oberfläche oder in der Nähe derselben sich rasch abkühlenden oder rasch erstarrenden Ergußgesteinen. Hier könnte die Erstarrung in Magmen einsetzen, die noch nicht im Gleichgewicht sind.

Vor allem aber werden Verzögerungen besonders häufig da auftreten, wo es sich um chemische Reaktionen zwischen dem Magma und einem bereits verfestigten Bestandteil handelt. Das Gleichgewicht



scheint sich z. B. bei höheren Temperaturen zugunsten der linken Seite, also zugunsten des Olivins zu verschieben. Erhöhung der Kieselsäurekonzentration wird natürlich eine Verschiebung zugunsten des Pyroxens, Erniedrigung zugunsten des Olivins bedingen.

In den Tiefengesteinen finden wir nun den Olivin relativ selten und nur in kieselsäurearmen Gesteinen vor, wo er stets als erstes Abscheidungsprodukt auftritt. In vielen Gabbros ist er anfänglich vorhanden gewesen, bei weiterer Abkühlung aber wieder aufgezehrt worden.

In den Ergußgesteinen tritt dagegen der Olivin keineswegs selten auf. Die Basalte enthalten erhebliche Mengen dieses Gemengteiles und in den Kanadischen Doleriten macht er nahezu die Hälfte des gesamten Gesteins aus¹⁾. Hier war eben das bei hohen Temperaturen bestehende Gleichgewicht infolge der raschen Abkühlung noch erhalten geblieben. Soweit sich natürlich neben dem Olivin noch Pyroxen im Gleichgewichtsgemisch befand, mußte derselbe als solcher zur Abscheidung gelangen, und so finden wir denselben denn auch stets in Begleitung des Olivins in diesen Gesteinen.

Den Hauptbestandteil bildet der Olivin in den sog. Olivinbomben. Hier ist der in der Tiefe primär ausgeschiedene Olivin durch einen gewaltsamen Eingriff dem Gleichgewicht entrissen und durch die plötzliche Abkühlung stabilisiert worden.

Eine geradezu ideale, leider etwas seltene Gelegenheit zum Studium rasch stabilisierter, für hohe Temperaturen geltender Gleichgewichte bieten uns manche Meteorite dar. Diese sind bei der kosmischen Katastrophe, der sie ihre Entstehung verdanken, zweifellos auf extrem hohe Temperaturen erhitzt und dann in den kalten Weltenraum hinausgeschleudert worden: das Prinzip der Abschreckung in höchster Vollkommenheit.

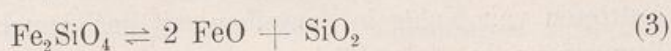
Diese Meteorite und zumal die Meteorsteine, z. B. die Syssiderite, enthalten denn auch oft recht erhebliche Mengen von Olivin, unter Umständen sogar neben freier Kieselsäure, wie beispielsweise der Grahamit von der Sierra de Chaco nach Untersuchungen von Tschermak²⁾.

1) Daubrée, l. c. 383.

2) Cohen, Meteoritenkunde I, S. 220.

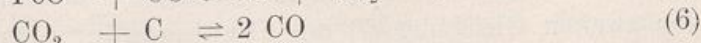
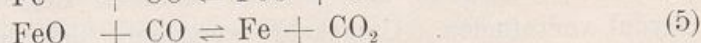
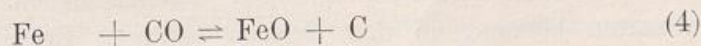
Auch von anderen Gleichgewichten geben uns die Meteoriten Nachricht. So sind Meteorite bekannt geworden, in denen auf metallischem Eisen reine Kieselsäure als Tridymit kristallisiert war¹⁾.

Das spricht dafür, daß das Orthosilikat des Magnesiums und Eisens gleichfalls bei höheren Temperaturen unbeständig wird und nach der Formel



zunehmend zerfällt und daß schließlich auch noch eine Dissoziation des Eisenoxyduls statthat.

Von besonderem Interesse dürfte das Vorkommen von Kohlenstoff in den Meteoriten sein²⁾. Über das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Eisen und Sauerstoff sind wir durch eine Arbeit von Baur und Glaebner³⁾ gut orientiert. Diese drei Ausgangsstoffe können zu folgenden Gleichgewichten führen:



Die kleinste Anzahl der unabhängigen Bestandteile, die an diesen Gleichgewichten teilnehmen, ist, wie wir gesehen hatten, drei (Fe, C, O). Es werden daher bei gegebenem Druck in maximo vier Phasen vorhanden sein können, dann ist das System invariant. Die Lage der verschiedenen invarianten Punkte ist von Baur und Glaebner bestimmt worden. Sie beträgt z. B. für die Phasen Fe_3O_4 , FeO, C und Gasphase ($\text{CO}_2 + \text{CO}$) ca. 647° bei einer Zusammensetzung des Gases von 63 % CO_2 , 37 % CO und einem Druck von einer Atmosphäre. Ändert sich die Zusammensetzung der Gasphase, so muß eine von den festen Phasen verschwinden. Nimmt die Kohlensäure ab, so verschwindet naturgemäß das höhere Oxyd Fe_3O_4 , nimmt sie zu, so verschwindet das niedere FeO. Die Phasen FeO, C, Fe und Gasphase ($\text{CO}_2 + \text{CO}$) sind bei einem Druck von einer Atmosphäre und einer Temperatur von ca. 680° im Gleichgewicht. Das Verhältnis von CO_2 :CO ist hier 43:57. Nimmt der CO_2 -Gehalt weiter ab, so verschwindet das FeO. Es bleiben nur noch C und Fe im Gleichgewicht mit der Gasphase.

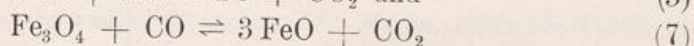
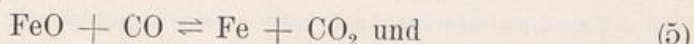
1) Meteorit von Rittersgrün, Cohen l. c. S. 19.

2) Meteorite von Alais, Kap der guten Hoffnung, Kaba, Orgueil, Daubrée l. c. S. 392.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 4.

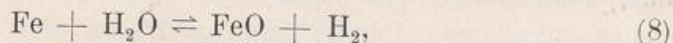
Das Auftreten von Kohlenstoff neben den Oxyden des Eisens kann also bei Atmosphärendruck erst unterhalb 647°, neben metallischem Eisen unterhalb 680° stattfinden; bei höherem Gesamtdruck wird diese Grenze nach oben verschoben. Man darf wohl annehmen, daß es sich bei der Entstehung der Meteorite unter Umständen um recht erhebliche Drucke gehandelt haben kann, und so dürfte denn das Auftreten von Kohle in denselben mit der Annahme einer sehr hohen Temperatur im Augenblick der Entstehung durchaus verträglich sein.

Für das Erdinnere kommen in erster Linie die beiden Gleichgewichte



in Betracht. Das erstere dieser beiden Gleichgewichte (5) verschiebt sich mit steigender Temperatur nach links, wie die Versuche Baur's und kalorimetrische Bestimmungen ergeben haben. Wir werden also erwarten können, in den tieferen heißeren Regionen das Eisen als Oxydul vorzufinden. Umgekehrt verschiebt sich das Gleichgewicht in der zweiten Gleichung (7) mit abnehmender Temperatur zunehmend nach links. Kommt daher in der Tiefe gebildetes Eisenoxydul bei der Abkühlung mit Kohlensäure in Berührung, so wird Eisenoxyduloxyd gebildet, das auch tatsächlich die bei weitem prädominierende Form des Eisenoxyds der Tiefengesteine darstellt.

Auch die bekannte Reaktion



die gleichfalls vom Druck relativ unabhängig ist, dürfte in der Tiefe eine nicht unerhebliche Rolle spielen, und ebenso das bekannte Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, das sog. Wassergasgleichgewicht.

Wir können hier nicht auf die Einzelheiten dieser Gleichgewichte eingehen, es sei nur noch erwähnt, daß der Wasserstoff und das Kohlenoxyd einmal als die brennbaren Gase der Vulkanschlote entweichen und dann wohl auch zahlreiche Reduktionen in den kälteren Zonen ausführen und möglicherweise auch die Grundsubstanz der brennbaren Erdgase darstellen dürften.

Außer diesen Gasen entweichen nun bei der Erstarrung der Gesteine noch zahlreiche andere gasförmige Stoffe. So in erster Linie natürlich große Mengen von Kohlensäure und Wasserdampf. Ferner Fl_4Si , FlH , BFl_3 und vor allem auch Schwefelwasserstoff. Diese in den Gesteinsspalten aufsteigenden Gase bringen in denselben die che-

mischen Veränderungen hervor, die man als pneumatolytische Bildungen zusammenfaßt. Namentlich die Fluorverbindungen sind an der Mineralbildung durch pneumatolytische Prozesse in hervorragender Weise beteiligt (Hautefeuille; St. Claire-Deville). Wir hatten bereits in dem zweiten Kapitel die Bedeutung des Fluorsiliciums und Fluorzinns für die Bildung der Quarz- und Zinnerzgänge betrachtet.

Im allgemeinen versteht man wohl unter Pneumatolyse nicht nur die durch gasförmige Abscheidungen des Kristallisationsprozesses, sondern auch durch die in juvenilem Wasser gelöst entweichenden Stoffe hervorgerufenen Veränderungen. Diese Veränderungen können von dreierlei Art sein:

1. Absonderung gelöster Teile oder durch chemische Umsetzung sich bildender Teile in den Hohlräumen und Spalten des betroffenen Gesteins,
2. Auflösung von Bestandteilen aus dem Gestein, und schließlich
3. chemische Umwandlung des Gesteins, mit dem diese Lösungen in Berührung kommen.

Daß bei der Kristallisation der Gesteinsmagmen in der Lauge hauptsächlich die leichter löslichen Teile, zumal stärkere Elektrolyte, zurückbleiben werden, ist ohne weiteres einleuchtend. Beim Aufsteigen in den Ritzen scheiden sich diese Stoffe infolge der Abkühlung der Lösung ab, unter Umständen unter Bildung großer Kristalle. So führt Arrhenius¹⁾ in seiner bereits zitierten Arbeit über den Vulkanismus die Bildung der großkristallinischen Pegmatite auf eine solche Art Abscheidung aus den wäßrigen Kristallisationsrückständen zurück und auch Linck²⁾ kommt in einer Arbeit über die Pegmatite des oberen Veltlins zu einer ganz analogen Ansicht. Auch nach ihm sind die Pegmatite hervorragend wäßriger Entstehung, wofür u. a. auch das lokale Auftreten von Turmalin spricht, den wir fast immer als eine Folge erstarrender Tiefengesteine zu finden gewohnt sind.

Es kann sich hier für uns natürlich nicht darum handeln, alle einzelnen Fälle pneumatolytischer Vorgänge zu besprechen und zu prüfen, wie weit in jedem derselben die Gleichgewichtslehre uns als Beraterin zur Seite stehen kann.

Wir wollen uns damit begnügen, einen einzelnen Fall zu diskutieren, nämlich die Entstehung der grönländischen Kryolithe, über die zurzeit unter den Mineralogen noch recht abweichende Anschauungen bestehen.

1) Arrhenius l. c. S. 418.

2) Linck, Jenaische Zeitschr. f. Naturw. 1899, 345.

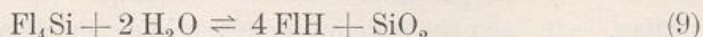
Betreffs der Tatsachen über das Vorkommen, die Ausbildung und die Begleitminerale wollen wir uns an die jüngst erschienene eingehende Abhandlung von R. Baldauf¹⁾ halten.

Hiernach ruht der Kryolith in Granit eingebettet, der den Kryolith kuppelförmig umschlossen haben dürfte, und seinerseits aus einem größeren Gneisgebiet hervorragt. Das Kryolithlager dürfte durch die Tätigkeit der Gletscher bloßgelegt worden sein. Zwischen der oberen Granitschicht und dem Kryolith lagert eine Art Pegmatit, d. i. Feldspat- und Quarzmassen von großkristallinischer Ausbildung, in denen zumal der Quarz ganz respektable Dimensionen erreicht. So stammt von hier der im Kopenhagener mineralogischen Institut befindliche 1 m lange und 0,6 m dicke Quarzkristall her. Außer Quarz und Feldspat enthält dieser Pegmatit größere Mengen Glimmer und Kryolith, sowie Flußspat, Eisenspat, Zinnerz und zahlreiche Metallsulfide, die sämtlich gut kristallisiert sind. Der Kryolith selbst enthält als akzessorische Gemengteile Zinnerz, Quarz, Bleiglanz, Kupfer- und Schwefelkies, Eisenspat und Zinkblende, auch Topas konnte von Böggild nachgewiesen werden, während Turmalin vollständig fehlt.

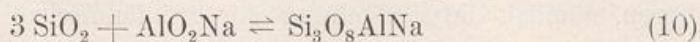
Wir können uns hiernach von der Bildung des Kryoliths folgendes Bild machen:

In einen, in erstarrtem Granit befindlichen Hohlraum dringen die flüssigen wäßrigen Überreste in der Tiefe erstarrender Magmen, also nach Ansicht von Baur (Kap. 8, S. 136) im wesentlichen alkalialuminatreiche Lösungen. Die noch sehr heißen Lösungen sind mit Gasen gesättigt, zumal mit Fluorsilizium, das ja, wie wir gesehen haben, bei hohen Temperaturen gegen Wasser beständig ist.

Dieses wäßrige Magma beginnt nun in dem Hohlraum sich langsam abzukühlen, was an der oberen kälteren Seite des Hohlraumes besonders rasch erfolgen dürfte. Hierbei findet, wie erinnerlich, eine Verschiebung des Gleichgewichts in der Richtung der Fluorwasserstoff- und Kieselsäurebildung statt. Also in der Gleichung 9 zugunsten der rechten Seite:



Die entstehende Kieselsäure wird einerseits mit dem Alkalialuminat reagieren unter Feldspatbildung nach der Gleichung 10:

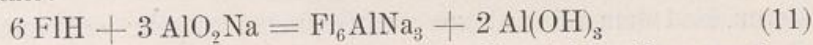


und andererseits infolge von Übersättigung auskristallisieren. Sowohl Feldspat als Quarz werden sich, da sie nur langsam gebildet werden,

1) Zeitschr. f. pr. Geol. 1910, XVIII, 432.

an der Decke in großen Kristallen abscheiden können und so zu der großkristallinen Pegmatitschicht führen.

Außer der Reaktion 10 findet nun aber auch noch die folgende Reaktion statt:



Es konkurrieren also zwei Säuren um die gleiche Base und es muß hierbei diejenige zur Salzbildung gelangen, die die stärkere und in größerer Konzentration vorhandene ist. Bei hohen Temperaturen dürfte die Kieselsäure die stärkere Säure sein. Bei fallender Temperatur muß aber die Flußsäure die zunehmend stärkere Säure werden.

Gleichzeitig fällt die gebildete Kieselsäure sofort aus. Ihre Konzentration nimmt daher nicht zu, während die Konzentration der Fluorwasserstoffsäure dauernd steigt und in dem Maße die Kryolithbildung zunimmt. Schließlich wird kein Feldspat mehr gebildet, es kristallisiert nur Kieselsäure und sobald Sättigung an Kryolith eingetreten ist, kristallisieren Kieselsäure und Kryolith zusammen und zuletzt nur noch reiner Kryolith.

Es ist möglich, daß die Sättigung an Kryolith bereits eintritt, so lange die Feldspatbildung noch anhält, und wir erhalten dann ein monovariantes System (vier Bestandteile: FlH, SiO₂, AlO₂Na, H₂O bei vier Phasen: drei festen — Feldspat, Quarz, Kryolith — und einer flüssigen). Es muß also, während Quarz, Kryolith und Feldspat kristallisieren, bei sinkender Temperatur die Zusammensetzung der Lösung sich ändern: Sie verarmt dauernd an SiO₂, bis schließlich der oben geschilderte Punkt eingetreten ist, daß keine Feldspatabscheidung mehr stattfinden kann.

Diesem Zusammenkristallisieren von Feldspat und Kryolith dürften die interessanten schriftgranitähnlichen Feldspat-Kryolith-Durchwachungen, wie sie von Baldauf beschrieben werden, ihren Ursprung verdanken.

Daß bei sinkender Temperatur auch die anderen in dem wäßrigen Magma gelösten Gase, wie Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, zur Bildung von Verbindungen gelangen, ist leicht verständlich, ebenso sind die Zinnerz- und Titanvorkommen ohne weiteres nach dem Vorangegangenen erklärlich. Gerade diese Vorkommen bestätigen unwiderleglich die Ansicht von der wäßrigen Entstehung des Kryoliths.

Nachdem das Wasser der Tiefengesteinsmagmen seine überschüssig gelösten Stoffe allmählich mit zunehmender Abkühlung abgesetzt hat, gelangt es schließlich als juveniles Wasser an die Erdoberfläche, um hier seinen Kreislauf zu beginnen und mit ihm sein Zerstörungs- und

Veränderungswerk. Die Tätigkeit des Wassers und seine Fähigkeit, durch Auflösung und Abtragung, durch Hydratbildung, Serpentinisierung, Kaolinisierung und Chloritisierung, sowie durch Beförderung der Umwandlung instabiler Gebilde die primären Gesteine zu metamorphosieren, sind dem Mineralogen und Geologen zu sehr vertraute Tatsachen, als daß wir hier noch näher darauf einzugehen brauchten.

Je nach der Geschwindigkeit, mit der das Wasser von Stellen höheren auf Stellen niederen Drucks gelangt ist, bringt es eine größere oder geringere Übersättigung an Gasen mit, von denen namentlich Kohlensäure, aber auch Schwefelwasserstoff (Aachen, Wildungen) und andere die Hauptrolle spielen. Den Einfluß dieser Gasbeladungen auf die Mineralbildung können wir mit unseren Augen verfolgen. Die Bildung der Karlsbader Sprudelsteine und des Pyrits in den Aachener Schwefelquellen sind bekannte Erscheinungen. Ihr größtes Arbeitsmonument hat sich aber die Kohlensäure in den Kalkstein- und Dolomitmassiven errichtet, von denen der letztere ein besonderes chemisches Interesse bietet. Die künstliche Nachbildung des Dolomits nach einem in der Natur möglichen Verfahren ist erst in jüngster Zeit gelungen¹⁾. Zu einer vollständigen Klärung seiner Entstehungsbedingungen beizutragen, ist die chemische Gleichgewichtslehre zweifellos in erster Linie berufen.

Wir wollen schließlich noch mit wenigen Worten auf einen Vorgang eingehen, dem ein großer Teil unserer Erdoberfläche seine Eigenart verdankt. Es ist dies die Dynamometamorphose.

Es war Spring²⁾, der zuerst auf einwandfreiem, experimentellem Wege die alte Anschauung der Chemiker, daß „Corpora non agunt nisi fluida“ prinzipiell widerlegte. Er konnte zeigen, daß vollständig trockenes Natriumsulfat mit gleichfalls trockenem Baryumchlorid einem starken Druck ausgesetzt, sich in Baryumsulfat und Natriumchlorid umgesetzt hatten. Daß aber das Wasser bei sämtlichen Umsetzungen eine außerordentlich fördernde Wirkung ausübt, das ist unbestrittene Tatsache und von dem modernen Standpunkt der Ionentheorie durchaus verständlich.

Die Natur vermag zweifellos noch ganz andere Drucke anzuwenden als dies im Laboratorium möglich ist, und da in allen Gesteinen auch nach der Verfestigung zweifellos noch Wasser, wenn auch in geringer

1) Linck, Über die Entstehung der Dolomite, Jena 1909. — Diesel, Dissertation, Jena 1911. — Linck, Doelters Handbuch der Mineralogie 1911.

2) Spring, Zeitschr. f. phys. Ch. 15, 73 (1894).

Menge, vorhanden ist (Bergfeuchtigkeit), so wird hierdurch ihre Umwandlungsarbeit noch wesentlich erleichtert.

Es sind bekanntlich die kristallinen Schiefer, die dieser Druckmetamorphose ihre Gestaltung verdanken. Es wird uns nach dem bisher Besprochenen keine Schwierigkeit bereiten, vorauszusehen, in welcher Richtung hierbei die chemischen Vorgänge sich abspielen werden. Es werden stets nur solche Verbindungen entstehen können, deren spezifisches Gewicht größer ist, als das mittlere spezifische Gewicht der reagierenden Stoffe.

Diese Voraussetzung ist schon von Lepsius¹⁾ im Jahre 1893 und unabhängig von ihm von Becke²⁾ 1896 ausgesprochen worden und dann von Becke in der eingangs zitierten Abhandlung „Über Mineralbestand und Struktur der kristallinen Schiefer“ an einem ausgedehnten Material experimentell geprüft und durchgehends bestätigt worden.

M. H.! Ich schließe mit der Hoffnung, daß Sie aus meinem Vortrag den Eindruck mit fortnehmen werden, daß die physikalische Chemie fähig ist, nicht nur neue Gesichtspunkte in die Beurteilung der Entstehung unseres Erdballes in allen ihren Phasen hineinzubringen, sondern auch ein geeignetes Werkzeug ist bei der experimentellen Behandlung mineralogischer Fragen, und daß die auf ihr Studium verwendete Zeit nicht verloren ist.

1) Geologie von Attika, Berlin 1893.

2) Neues Jahrb. f. Min. 1896, II, 182.

Namenregister.

- A**llen 46, 47, 103, 106, 114, 115, 125.
Arrhenius 186, 188, 193, 194, 201.
- B**aldauf 202, 203.
Barus 77, 190.
Baur, E. 14, 45, 114, 118, 119, 131 ff.,
137, 186, 199, 200, 202.
Becke 186, 205.
Bellatti 88.
van Bemmelen 165, 176, 178.
Bodländer 85, 125.
Böggild 202.
Bourgeois 70.
Branco 186.
Brögger 103.
Bruni 85, 100.
Bütschli 175, 176.
Bunsen 63, 73.
- C**arnot 1.
Charpy 107.
Cohen, Emil 186, 198, 199.
Cohen, Ernst 1, 52.
Cornu 165, 171.
Curie 179.
- D**aubrée 14, 16, 186, 198, 199.
Day 40, 48, 56, 69, 103, 106, 114, 115.
Descloizeaux 174.
Diesel 204.
Dittler 116.
Doelter 66, 165, 171, 185, 186, 190.
Douglas 103.
v. Drygalski 27.
- E**bstein 172.
Ehrhardt 149.
Eikmann 152.
Étard 79.
Everding 137, 161.
- F**avre 40.
Findlay 11, 82, 141.
Foote 40.
Fouqué 47, 186.
Fraas 139.
Freundlich 165.
Friedel 45, 125.
- G**abriel 185.
Gibbs 9, 17, 108, 179.
Glaessner 199.
Goldschmidt 156.
Guldberg 13.
- H**assliger 40.
Hautefeuille 201.
Hauy 184.
Heller 40.
Hempel 114.
Henry 9.
Hess, G. H. 43.
Hess, H. 22, 26.
van't Hoff 1, 11, 14, 56, 64, 85, 86, 118,
137 ff., 141, 147, 148, 149, 153, 156,
163, 193.
- J**änecke 117.
Johnston, J. 19, 196.

Jordis 178.
Jorissen 156.
Joule 187.

Kalescinsky 161.
Kolb 16.
Körbs 184.
Kubierschky 161, 162.
Kultascheff 59.

Larsen 44.
Lehmann, O. 48, 181.
Leitmeier 183.
Lepsius 205.
Lévy 47, 186.
Liesegang 183.
Linck 35, 174, 185, 186, 201, 204.
Lipschitz 40.
Löwenstein 125, 187.
Lussana 88.

Marc 54, 180, 182.
Meyerhoffer 65, 138, 141.
Möller 35.
Mügge 27, 46, 178.

Nacken 100.
Natterer 152.
Nernst 1, 11, 14, 148.

Ochsenius 139.
Orth 172.
Osann 108.
Ostwald, W. 1, 7, 39, 107, 179.
Ostwald, Wo. 165.

Petterson 152.
Planck 14.
Precht 149, 161, 162, 184.

Quincke 176.

Rankin 56, 72, 115.
Raoult 56.
v. Rat 105.
Reicher 40.

Reinitzer 48.
Retgers 181.
Riesefeld 196.
Rinne 46, 77, 139.
Ritzel 183, 184.
Roozeboom 11, 22, 56, 62, 73, 77, 85,
94, 108.
Rose, G., 45.
Rosenbusch 54, 65, 77, 135, 137.
Roth 174.
Rothmund 78, 118, 120, 127.

Sarasin 45.
Schade 171 ff.
Schenck 40, 56, 62.
Schmidt, G. C. 182.
Schreinemakers 107.
Schwalbe 172.
Shepherd 40, 48, 56, 72, 115.
Silbermann 40.
Spring 40, 204.
St. Claire-Deville 201.

Tammann 22, 30, 31, 40, 42, 51, 52, 87,
186, 189, 193.
Thiene 186.
Thomsen 19.
Thomson 25, 27, 187.
Traube 100.
Tschermak 178, 198.
Tyndall 27.

Usiglio 152, 160.

Vogt, J. H. L. 63, 64, 66, 73, 77, 78,
84, 85, 102, 103, 106, 107, 111, 112,
114, 116, 117, 190.

Waage 13.
Wallace 117.
Walther, Joh. 139.
Wenk 179, 180, 182.
White 106, 114, 115.
Wiecher 29.
v. Wolff 190.
Wright 46, 47, 107.

Sachregister.

- A**ctio u. Reactio 11.
Adsorption 168 ff.
Adsorption an Kristallen 178 ff.
Adsorptionsisotherme 169.
Alaun 93.
Albit 103 ff., 117.
Amphibol rhomb. 46.
— monokl. 46.
Anhydrit 163.
Aragonit 2.
Astrakanit 150 ff.
Ausscheidungsfolge 64, 65, 67.
— aus wäßrigen Lösungen 129.
— bei Unterkühlung 65.
— bei Mischkristallen 96, 98, 99.
— in binären Systemen 73.
— in ternären Systemen 116.
- B**erylliumsulfat 93.
— selenat 93.
Bestandteil, Definition 17.
Betol 52.
Binäre Systeme 56 ff.
— — u. Druck 73 ff.
— — mit Wasser 118 ff.
Binäres System: $\text{AgNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 79, 120.
— — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ 72.
— — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ 72.
— — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 72.
— — CaO—MgO 115.
— — CaO—SiO_2 69, 115.
— — $\text{CaSiO}_3\text{—MgSiO}_3$ 105, 115.
— — $\text{FeCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 122, 123.
— — Kalifeldspat—Natronfeldspat 102 ff.
— — Kalziumfeldspat—Kalifeldspat 105.
— — Kalziumfeldspat—Natronfeldspat 105.
- Binäres System: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 122.
— — Phenol—Wasser 82.
Bischoffit 139 ff.
- C**acholong 177.
Calciumverbindungen, s. Kalziumverbindungen.
Calorie, s. Kalorie.
Carnallit 139 ff.
— Zersetzung durch Wasser 140.
Chalcedon 177.
Chlornatrium in den Salzlagern 149.
— Löslichkeit 184.
— oktaëdrisches 184.
- D**ampfdruck 34, 35.
— von Hydraten 124.
Dendritbildung 183.
Descendente Salze 162 ff.
Differentialtensimeter 156.
Dilatometer 156.
Dimethyläthylkarbinol 30.
Diopsid 116.
Dolomit 204.
Doppelsalz 128 ff.
— Darstellung im isothermen Diagramm 128.
— Darstellung im räumlichen Modell 130.
Doppelsulfate 93.
Druck und chemisches Gleichgewicht 14, 196.
Druck und Schmelzpunkt 30.
Dynamometamorphose 204, 205.
- E**is, Schmelzpunkt und Druck 23 ff.
— Sprengwirkung 28.
— Umwandlung und Druck 28, 87.

Eisen, Schmelzpunkt und Druck 29.
Eisenoxyd-Kohlenstoff-Gleichgewicht 199.
Emulsionskolloide 169.
Enantiotropie 36.
Enstatit 46, 114, 115.
Entglasung 50.
Entstehung der Erde 187.
Entwässerungskurven 177.
Erbsensteine 172 ff.
Erddinneres, Zustand 29, 188 ff.
— Temperatur 30.
Eutektikum (binäres) 58 ff.
— Lage und Schmelzpunkte der Komponenten 63 ff.
— Lage und Druck 77.
— Struktur desselben 61, 62.
— (ternäres) 110 ff.

Feldspate 102, 105, 111.
— Stabilitätsgebiete derselben 132, 133.
— Ausscheidung aus wäßrigen Magmen 134.
Feste Lösungen 85 ff.
— — mit Wasser 125.
— — — — Entwässerung 177.
— — Dampfdruck derselben 124.
Fluorzinn, Zersetzung durch Wasser 15.
Flüssige Kristalle 48.
Freiheit (Definition) 17.

Gaskonstante 14.
Gefrierpunktserniedrigung, molekulare 56.
Gele 169.
— Entwässerung 177.
— Struktur 175.
— Wassergehalt 176.
Gesetz der Wärmesummen 43.
Gläser 50.
Glaserit 150 ff.
Glauberit 163.
Gleichgewicht, chemisches, Begriff 1 ff.
— — Arten desselben 5.
— — heterogenes 9.
— — homogenes 9.
— — metastabiles 7.
— — und Konzentration 12.
— — und Temperatur 14.

Marc, Vorlesungen.

Gleichgewicht, chemisches und Druck 14, 196.
— an Oberflächen 165 ff.
Gletscher 25 ff.
— Temperaturverhältnisse in dens. 26.
— Druckverhältnisse in dens. 28.
Granitisches Magma 131 ff.
Granitstruktur 135.

Harnsäure 27, 180.
Hartsalz 160.
Hauptsalz 160 ff.
Hauptsalzmutterlager 160.
Henry'sches Gesetz 9, 177, 119, 125.
Heterogenes Gleichgewicht 9.
Homogenes Gleichgewicht 9.
— — Einstellungsgeschwindigkeit dess. 197.
Hutzone 162 ff.
Hydrate 83, 120 ff.
— Dampfdruck ders. 124.
— Entwässerung, isotherme ders. 123.
— Zersetzung ders. 123 ff.
Hydrophil 169.
Hydrophob 169.
Hypersthen 94.

Individualisierungsgrenzen 114.
Irreversible Zustände 5.
Isodimorphismus 94.
Isopolymorphismus 94.

Kainit 150 ff.
Kainithut 162.
Kaliatrakanit 142.
Kalifeldspat (Dimorphismus) 105.
Kaliumnitrat 93.
Kalkspat 2, 94.
Kalorie Wert, Schreibweise 19.
— in Literatmosphären 24.
Kalziostrontianit 94.
Kalzit 2, 94.
Kalziumkarbonat, Dissoziation 18, 196.
— Wärmetönung 19.
Kalziumorthosilikat 70, 93, 116.
Kant-Laplacesche Theorie 187.
Kapillarität 167.
Keimbildungsgeschwindigkeit 49.

- Keimbildungsgeschwindigkeit und Beimengungen 51.
 Kern der Oolithe 174.
 Kieselsäure, s. Siliciumdioxyd.
 Kieserit 150 ff.
 Kohle in Meteoriten 199, 200.
 Kolloide Lösungen 169 ff.
 Komplexbildung 127.
 Korngröße 25, 27.
 Korund 117.
 Kristalle, flüssige 48.
 Kristalline Schiefer 205.
 Kristallisationsbahnen 147 ff.
 Kristallisationsendpunkt 148.
 Kristallisationsgeschwindigkeit 48 ff.
 — und Struktur 48.
 — und Beimengungen 49.
 Kristallisationskerne bzw. -keime 49.
 Kristallisationswege 147 ff.
 Kristallhabitus und Oberflächenenergie 178 ff.
 — des Kaliumsulfats 179.
 — der Harnsäure 180.
 Krugit 163.
 Kryohydratischer Punkt 170.
 Kryolith (Entstehung) 202 ff.
 Kryptoperthit 103.
 Kupfferit 46.
- L**abile Zustandsformen 38.
 Langbeinit 157 ff.
 Legierungen (binäre) 62.
 — Zn-Cd, Au-Ag 62.
 — (ternäre) 110.
 — von Rose u. Wood 110.
 Leonit 150 ff.
 Leucit 117.
 Liparit 54.
 Literatmosphäre 24.
 Litoralabsätze 171.
 Loewit 157 ff.
 Löslichkeit, vollständige 81.
 — beschränkte 81 ff.
 — und Temperatur 82.
 — — Natur der Lösungskomponenten 84.
 — der Silikatschmelzen 84.
 — in festem Zustand 86.
 — und chemische Natur 86, 100.
- Löslichkeit an verschiedenen Kristallflächen 183, 184.
 Lösung (Definition) 78 ff.
 Lösungen, feste 85 ff.
 — — Vorkommen in der Natur 93, 94.
 — kolloide 169 ff.
 — wäßrige 118 ff.
 Lösungsmittel 79.
 Lyophil 169 ff.
 Lyophob 169.
- M**agmatische Korrosion 76, 77.
 — Resorption 134.
 Magmatisches Wasser 118, 119.
 Magnesiapyroxen 46.
 Magnesiumoxyd 114.
 Magnesiummetasilikat (Polymorphismus) 46 ff.
 Magnesiumorthosilikat 93, 116.
 Mare 192.
 Massenwirkungsgesetz 12 ff., 126, 127.
 Maximaler Schmelzpunkt 190.
 Meerwasser, Zusammensetzung 152.
 Meniskenbildung 167.
 Metastabile Zustände 7.
 Mikroklin 104, 105.
 Mikroperthit 105.
 Mineralisatoren 52.
 Mischbarkeit in festem Zustand, vollständige 93, 95 ff.
 — — — partielle 93, 97 ff.
 Mischkristalle als feste Lösungen 86.
 — Ausscheidung aus der Schmelze 95 ff.
 — inhomogene 96.
 — mit Zonarstruktur 97.
 Molekulare Gefrierpunktserniedrigung 56.
 Monotropie 36.
 Monticellit 93.
- N**ephelin 117.
- O**berfläche und Löslichkeit 167.
 — und Dampfdruck 167.
 — gesättigte 182.
 Oberflächenenergie 167.
 — und Keimwirkung 182, 183.
 Oberflächengleichgewichte 165 ff.
 Oberflächenreaktion 168 ff.

Oberflächenspannung 166 ff.
Olivin 114, 177.
— in Ergußgesteinen 198.
— in Meteoriten 198.
Oolithe 174.
Opal 177.
Orthoklas 103 ff.
Ozeanische Salzablagerungen 137 ff.

Paragenesen 153.
Pegmatite, Bildung ders. 201.
Pegmatitstruktur 136.
Phase 9, 17.
Phasenregel 16 ff.
Plagioklas 112, 113.
Pneumatolyse 201.
Polyhalit 160, 163.
Polymorphie 31 ff.
Polymorphe Mineralien (Tab.) 32.
Porphystruktur 134.
Pseudomorphosen 101.
Pseudowollastonit 70.
Pyroxen in Eruptivgesteinen 198.

Quarz 117.
— Ausscheidung aus wäßrigen Magmen 134.
— korrodiert 77, 134.
Quartz de corrosion 135.
Quaternäres System $MgSO_4$ - $MgCl_2$ - KCl - K_2SO_4 -Wasser 145 ff.
— dasselbe + $ClNa$ 149 ff.
— Änderung mit der Temperatur 157 ff.
Quellung 176.
— und Druck 176.

Räumliche Modelle 130, 132, 142, 143.
Regelationstheorie 27.
Reichardt 139 ff.
Reversible Zustände 5.
Rhodonit 94.
Rogensteine 172 ff.
Rosenbusch'sche Regel 65.

Salinen, Temper. derselben 161.
Salzablagerungen, ozeanische 137 ff.
Sanidin 104, 105.
Schefferit 94.

Schmelzintervalle binärer Gemische 59.
Schmelzpunkt, binärer, eutektischer 58.
— des Diopsids 116.
— des Enstatits 114.
— des Kalifeldspats 103.
— des MgO 114.
— des Natronfeldspats 103.
— des Olivins 114.
— des Tridymits 69, 115.
— des Wassers 23.
— maximaler 190.
Schmelzpunkt und Druck 22, 24 ff., 30.
Schmelzpunkte, Bestimmungsmethode 60.
— binärer Gemische 57.
— von Hydraten 121.
— von Mischkristallen 95.
Schönit 139 ff.
Schriftgranit 136.
Schwefel, Zustandsdiagramm 41 ff.
Sedimentation 170, 171 ff.
Selen 52, 54.
Siliciumdioxid, Zustandsformen 44.
Silikatkruste, erstarrte 191.
Silikatschicht, Dicke 189.
— Zustand 190.
Sole 169.
Stabilität und Druck 41, 46, 78.
— und Dampfdruck 34.
— und Löslichkeit 34, 127.
— relative polymorpher Mineralien (Tab.) 40.
Stauffurter Lagerstätten, Profil 139.
Steinbildung in Gläsern 50.
— im Organismus 172 ff.
Strontianit 94.
Struktur binärer Systeme 61.
— der Gele 175.
Sulfate 93.
Suspensionen 169.
Suspensionskolloide 169.
Sylvin 139 ff.
Syngenit 163.
Systeme aus einer Komponente 22, 41.
— aus 2,3 e. c. Komponenten, siehe binäre, ternäre e. c.-Systeme.

Tachhydrit 163.
Temperatur, absolute 14.

- Temperatur des Erdinnern 29.
Ternäre Systeme 107 ff.
— mit Wasser 126 ff.
Ternäres System
 Bi—Pb—Sn 110.
 CaO—MgO—SiO₂ 114 ff.
 Kalk—Natron—Kalifeldspat 111 ff.
 K₂SO₄—KCl—H₂O 143.
 K₂SO₄—MgSO₄—H₂O 142, 143.
 MgCl₂—KCl—H₂O 140.
 MgSO₄—MgCl₂—H₂O 143.
 Na₂O—Al₂O₃—SiO₂ 117.
 SiO₂—AlO₂K(Na)—Wasser 131.
 Quarz—Orthoklas—Albit 114.
Thalliumnitrat 93.
Thenardit 150.
Thermische Analyse 60, 68.
Tridymit 44, 69, 117.
— in Meteoriten 199.
- Ü**berschreitungserscheinungen v. Schmelzpunkten 7, 38.
— von Umwandlungspunkten 38.
Uferbildungen 171.
Umwandlung, enantiotrope und monotrope 34.
— von Mischkristallen 88 ff., 100 ff.
Umwandlungserscheinungen 52, 54.
Umwandlungsgeschwindigkeit u. Dampfdruck 35.
— und Struktur 48 ff.
— und Temperatur 35.
- Umwandlungsintervall 100, 131.
Umwandlungspunkt, Bestimmung 156, 157.
— Erniedrigung 88 ff.
Umwandlungsvorgänge 31 ff., 87 ff., 153.
- V**anthenoffit 154.
Verbindungen in binären Systemen 66.
Verdampfungsversuche am Meerwasser 160.
Verteilungsgleichgewicht 9.
Verwitterung durch Adsorption 185.
Verwitterungsrinden 185.
Volumänderung beim Schmelzen 190.
Vulkanismus 192, 193.
- W**ärmequelle der Erde 187.
Wasser als Säure 195.
— Zustandsdiagramm 22.
Wassergasgleichgewicht 200.
Wassergehalt der Zeolithe 177 ff.
Wollastonit 70, 115.
- Z**eolithe 125, 177.
Zersetzung binärer Verbindungen 67, 68.
— von Hydraten 124.
Zersetzungspunkt 67, 122.
Zinnerzgänge 16.
Zonarstruktur 97.
Zustand des Erdinnern 29, 188 ff.
Zustände, reversible, irreversible 5.
Zustandsformen 22.
— stabile und labile 38.



03M36387

P
03

M
36387