



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

b) Die Umwandlungsvorgänge und die Methode ihrer Untersuchung

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

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

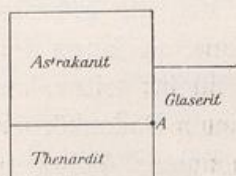


Fig. 104.

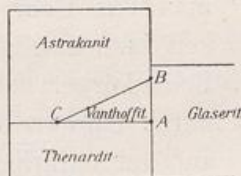


Fig. 105.



Fig. 106.

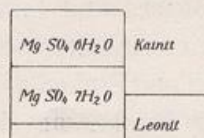


Fig. 107.

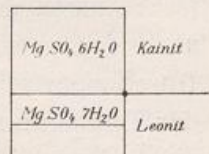


Fig. 108.

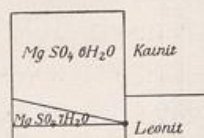


Fig. 109.

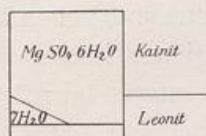


Fig. 110.

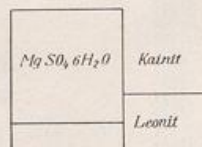


Fig. 111.

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 sprunghafte 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.

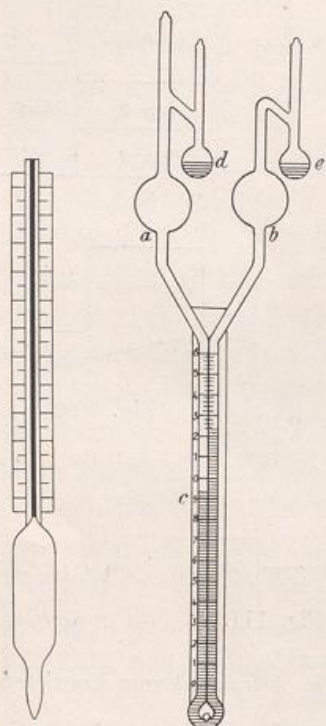


Fig. 112.

Fig. 113.

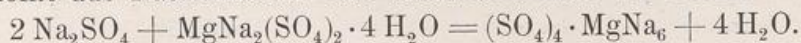
Zu den tensimetrischen Messungen dient das Differentialtensimeter von Bremer-Frowein in etwas abgeänderter Form¹⁾ (Fig. 113). Bringen wir in die Kugeln *d* und *e* zwei Stoffe mit meßbarem Dampfdruck, z. B. in die eine eine wäßrige Lösung, in die andere ein Hydrat, und halten wir beide Kugeln auf gleicher 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:

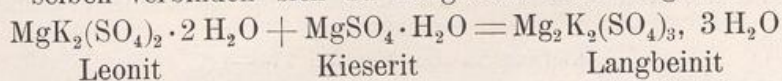


Wie wir in Kap. 8 gesehen hatten, wird ein Hydrat an der Luft unbeständig, wenn sein Wasserdampfdruck größer geworden ist als der Wasserdampfdruck der Atmosphäre. In Berührung mit einer Lösung wird ganz ebenso ein Hydrat unbeständig, wenn sein Wasserdampfdruck größer geworden ist als derjenige der betreffenden 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:

