



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

a) Massenwirkungsgesetz

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

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.

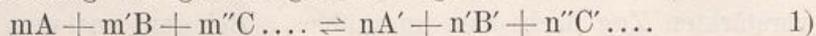
Schließlich muß durch Erhöhung der Konzentration eines Bestandteiles ein Gleichgewicht so verschoben werden, daß es bestrebt ist, durch Konzentrationsverminderung derselben entgegenzuwirken, daß also seine Tendenz steigt, den betreffenden Stoff auszuscheiden oder zu verbrauchen.

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⁾.

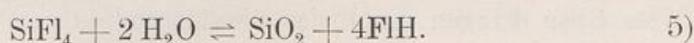
1) Über die Gaskonstante siehe die Lehrbücher der Physik; über die Berechnung ihres numerischen Wertes Nernst, Theoretische Chem., 6. Aufl., 51.

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 un geändert 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.