



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

b) Phasenregel

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

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.

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.

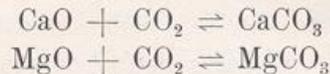
Schwerer zu präzisieren ist der Bestandteil. Als Bestandteil werden wir die Bausteine auffassen müssen, aus denen sich in chemischer Hinsicht das System zusammensetzt. Die Phasenregel spricht aber nicht von sämtlichen Bestandteilen, in welche wir ein System che-

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.

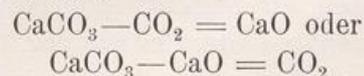
Die chemische Beziehung lautet bekanntlich:



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-

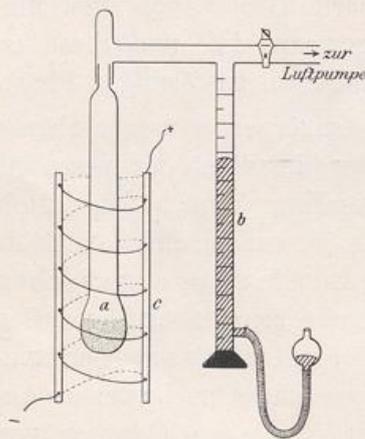


Fig. 6.

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:

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

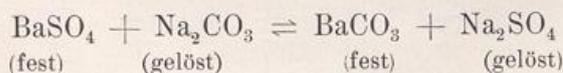
woraus sich Q zu 42 900 cal. berechnet, in bester Übereinstimmung mit dem kalorimetrisch gefundenen Wert. In obiger Gleichung sind also:

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

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.