



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

III. Vorlesung:

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

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

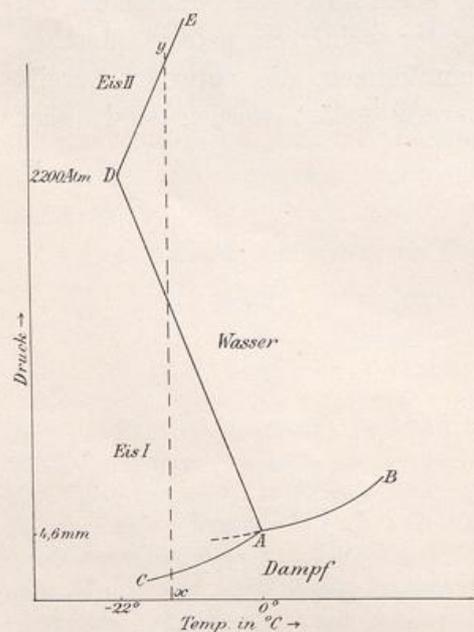


Fig. 7.

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.

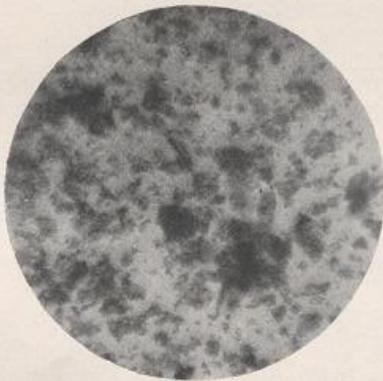


Fig. 8.



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-

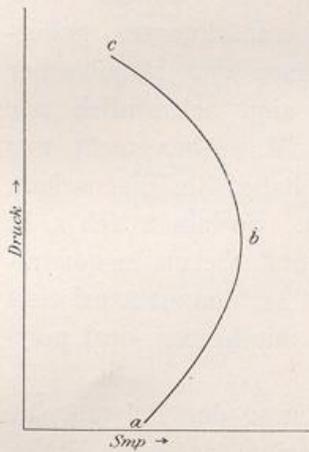


Fig. 10.

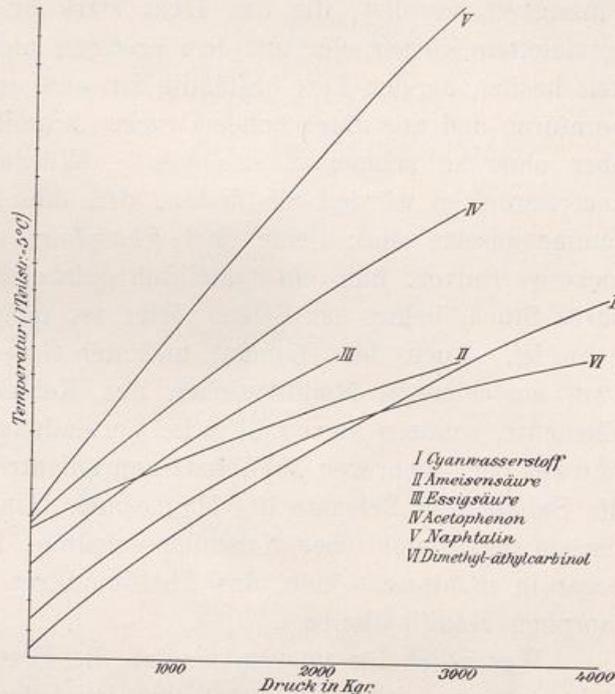


Fig. 11.

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 kohlensauren 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	Erythrozinkit 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.

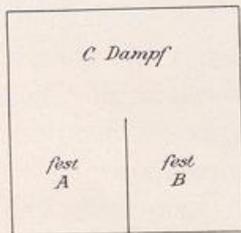


Fig. 12.

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-

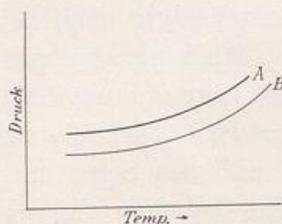


Fig. 13.

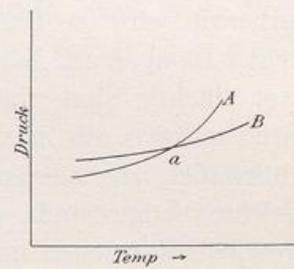


Fig. 14.

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

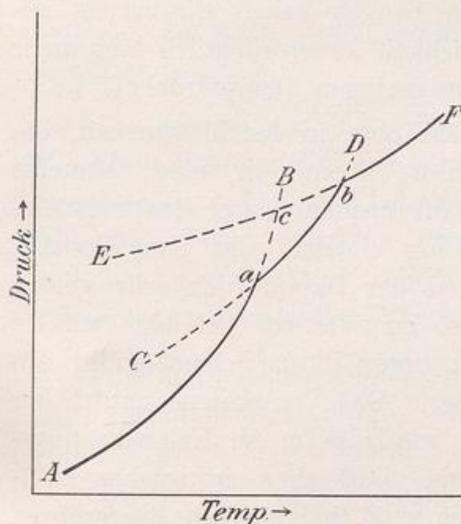


Fig. 15.

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 .

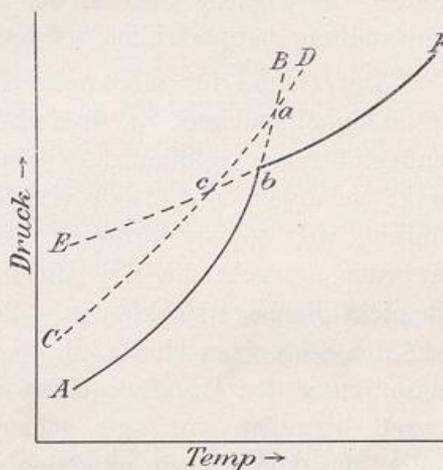


Fig. 16.

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. Köhlen 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).