



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

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

**Marc, Robert**

**Jena, 1911**

Polymorphe Umwandlung

---

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

Fig. 11<sup>1)</sup>. 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-

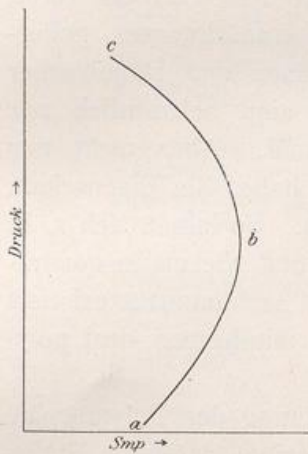


Fig. 10.

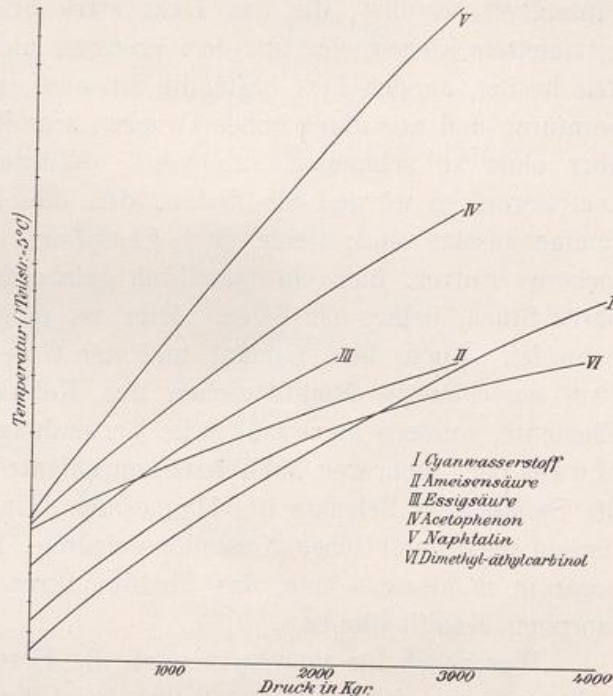


Fig. 11.

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	Erythrozinkeit MnS
Troilit *) FeS (?)	Pyrrhotin FeS
Pentlandit (Fe, Ni)S	Millerit NiS

\*) Zweifelhaft ob existiert.



Tabelle III (Fortsetzung).

Regulär	Rhombisch
Pyrit $\text{FeS}_2$	Markasit $\text{FeS}_2$
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 $\text{Ag}_2\text{S}$	regulär
Akanthit „	rhombisch *)
Hessit $\text{Ag}_2\text{Te}$	regulär
Tellursilber $\text{Ag}_2\text{Te}$	rhombisch
Metazinnabarit $\text{HgS}$	kubisch
Zinnabarit (Zinnober) $\text{HgS}$	hexagonal (trigon. hem.)
Proustit $\text{AsS}_3\text{Ag}_3$	trigonal
Xanthokon $\text{AsS}_3\text{Ag}_3$	monoklin
Pyrargyrit $\text{SbS}_3\text{Ag}_3$	trigonal
Pyrostilpsit „ „	monoklin
Senarmontit $\text{Sb}_2\text{O}_3$	regulär
Valentinit „	rhombisch
Quarz $\text{SiO}_2$	trigonal
Tridymit $\text{SiO}_2$	rhombisch
Christobalit $\text{SiO}_2$	tetragonal
Brookit $\text{TiO}_2$	rhombisch
Anatas „	tetragonal
Rutil „	ditetragon. bipyram.
Calcit $\text{CaCO}_3$	hexagonal (rhomboëdr.)
Aragonit $\text{CaCO}_3$	rhombisch
Glaserit $\text{SO}_4(\text{K,Na})_2$	trigonal
Arkanit „	rhombisch
Reinit $\text{WO}_4\text{Fe}$	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 $\text{SiO}_5\text{Al}_2$	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 muß<sup>1)</sup>.

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.

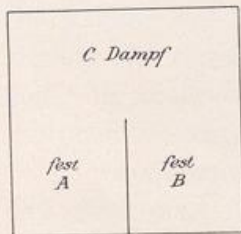


Fig. 12.

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)<sup>1)</sup> 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 Dampfdrücken 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-

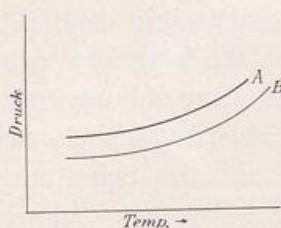


Fig. 13.

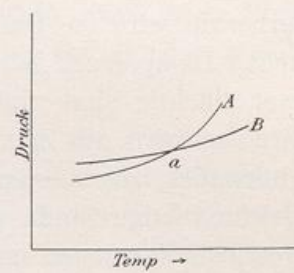


Fig. 14.

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

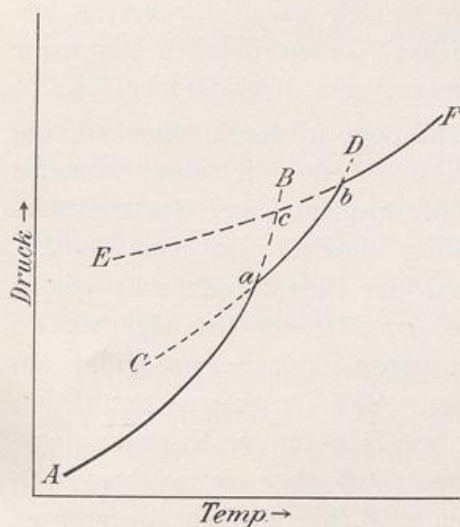


Fig. 15.

$AB$  = 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  $A$ .

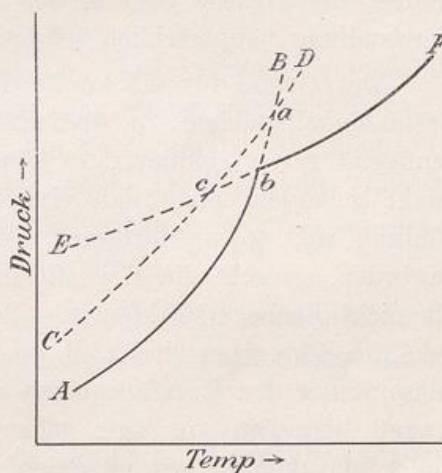


Fig. 16.

$AB$  = 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 überschreiten<sup>1)</sup>. 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).