



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

Abhängigkeit der Stabilität vom Druck

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

IV. Vorlesung.

Abhängigkeit der Stabilität vom Druck.

Wir hatten in der letzten Vorlesung die Ursachen kennen gelernt, die es möglich machen, daß wir bisweilen mehrere kristallinische Modifikationen desselben Stoffes gleichzeitig vorfinden, obgleich, ausgenommen im Umwandlungspunkt, stets nur eine einzige unter den gleichen Bedingungen stabil sein kann und wir hatten erfahren, wodurch es möglich wird, daß eine labile Modifikation überhaupt entsteht. Der Grund lag in der Fähigkeit der Überschreitung. Es ist aber nun keineswegs notwendig, daß die Überschreitungen stets durch rasche Abkühlung hervorgerufen werden; auch plötzliche Druckentlastung kann zur Erzeugung labiler Produkte führen.

Wir wollen, um diese Tatsache zu erläutern, noch von einem anderen wohluntersuchten Stoff ein Drucktemperaturdiagramm entwerfen von der gleichen Art, wie wir dies für das Wasser getan hatten. Und zwar wählen wir hierzu den Schwefel.

Vom Schwefel sind vorzüglich zwei polymorphe Modifikationen bekannt. Die eine, die rhombische, ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, sie geht bei einer Temperatur von etwa $95,5^\circ$ in die monokline Form über, die nun bis zum Schmelzpunkt (120°) stabil ist. Die beiden Formen sind demnach zu einander enantiotrop. Die Temperatur $95,5^\circ$ ist der Umwandlungspunkt bei Atmosphärendruck. Der Dampfdruck des rhombischen Schwefels muß bis $95,5^\circ$, der des monoklinen oberhalb $95,5^\circ$ und der der Schmelze oberhalb 120° am tiefsten liegen.

Die Fig. 17 illustriert uns die etwaige Lage der Dampfdruckkurven. Die ausgezogenen Linien entsprechen stabilen, die punktierten labilen Zuständen. Es entsprechen demnach die Linie *AB* dem rhombischen, *CD* dem monoklinen und *EF* dem geschmolzenen Schwefel. Die Punkte *G* und *D* dem Umwandlungs- bzw. Schmelzpunkt.

Auch der Punkt *B* ist ein Schmelzpunkt und zwar der labile Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels. Er ist infolge von Überschreitung realisierbar und liegt, wie es die Theorie verlangt, tiefer als der Schmelzpunkt des monoklinen.

Die spez. Gewichte des rhombischen, monoklinen und geschmolzenen Schwefels sind 2,07; 1,96 und ca. 1,90.

Sowohl die Umwandlung des rhombischen in den monoklinen Schwefel als auch der Übergang des letzteren in den geschmolzenen Zustand erfolgt demnach unter Volumzunahme. Aus unserem Gesetz von Actio und Reactio folgt, daß beide Punkte, Umwandlungspunkt und Schmelzpunkt, mit zunehmendem Druck steigen müssen. Und zwar hat sich gezeigt, was sich auch rechnerisch aus der Schmelz- resp. Umwandlungswärme hat ermitteln lassen, daß

der Umwandlungspunkt viel stärker ansteigt als der Schmelzpunkt. Die beiden Kurven, die die Ab-

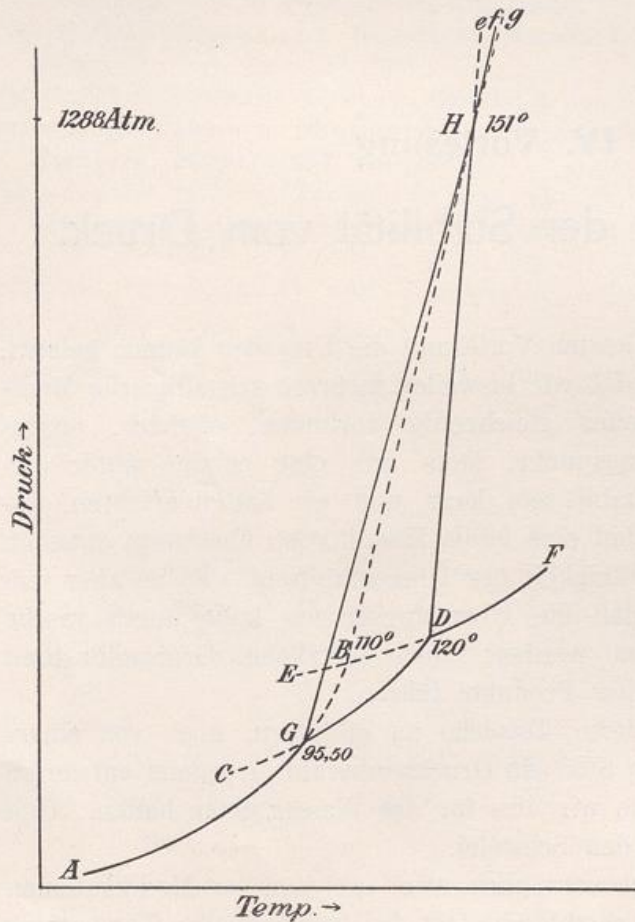


Fig. 17.

- AB* = Dampfdruckkurve des rhombischen Schwefels.
- CD* = Dampfdruckkurve des monoklinen Schwefels.
- EF* = Dampfdruckkurve der Schwefelschmelze.
- GHg* = Umwandlungsdruckkurve.
- BHf* = Schmelzpunktsdruckkurve des rhomb. Schwefels.
- DHe* = Schmelzpunktsdruckkurve des monokl. Schwefels.
- G* = Enantiotroper Umwandlungspunkt rhombisch \rightleftharpoons monoklin.
- D* = Stabiler Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels.
- B* = Labiler Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels.

hängigkeit des Schmelz- und Umwandlungspunktes vom Druck angeben, müssen sich also schneiden und sie tun dies, wie Tammann gezeigt hat, bei einer Temperatur von 151° und einem Druck von

1288 Atmosphären (Linie GH und DH der Fig. 17)¹⁾. Oberhalb dieses Druckes ist monokliner Schwefel überhaupt nicht mehr stabil; hier ist mit der Schmelze der rhombische Schwefel im Gleichgewicht. Bei Drucken von mehr als 1288 Atmosphären muß daher stets aus der Schmelze direkt rhombischer Schwefel als Gleichgewichtsprodukt gebildet werden.

Verlängern wir die Drucklinien über den gemeinsamen Schnittpunkt hinaus etwa bis e , f und g , so sehen wir, daß jetzt zu unterst der Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels liegt, Linie He , dann der Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels Linie Hf und zuletzt der natürlich nicht realisierbare Umwandlungspunkt zu liegen kommt. Oberhalb H sind daher rhombischer und monokliner Schwefel monotrop, die rhombische ist die allein beständige, die monokline die in ihrem ganzen Existenzgebiet labile Form geworden.

Wir könnten beispielweise folgenden Versuch ausführen: Wir schmelzen den Schwefel, erhitzen bis auf 151° und steigern den Druck bis auf 1288 Atmosphären; während dieses Vorganges bleibt alles flüssig. Nun kühlen wir auf ca. 110° ab. Es scheidet sich rhombischer Schwefel aus; jetzt entlasten wir, der rhombische Schwefel wird instabil und wandelt sich in monoklinen um und wenn wir jetzt weiter bis

1) Durch den gleichen Schnittpunkt H muß auch die labile Schmelzpunktsdruckkurve BH des rhombischen Schwefels gehen.

Daß dies der Fall sein muß, ergibt eine einfache rechnerische Überlegung: die Schmelzwärme der rhombischen Modifikation muß nach dem grundlegenden Gesetz der Wärmesummen von Heß (Grundgesetz der Thermochemie) gleich sein der Summe der Umwandlungswärme q des rhombischen in den monoklinen Schwefel plus der Schmelzwärme des monoklinen Schwefels s . Die Volumänderung beim Schmelzen der rhombischen Modifikation ist gleichfalls gleich der Summe der Volumänderungen bei der Umwandlung x plus der Volumänderung beim Schmelzen der monoklinen Modifikation y . Es werden daher die Änderungen der Schmelz- und Umwandlungspunkte mit dem Druck durch folgende Formeln gegeben sein:

$$\text{Uwp. rhomb.-mon. } \frac{dT}{dp} = \frac{xT'}{q} \quad (T' = \text{Temp. d. Uwp.})$$

$$\text{Schmp. mon. } \frac{dT}{dp} = \frac{yT''}{s} \quad (T'' = \text{Temp. d. Schmp.})$$

$$\text{Schmp. rhomb. } \frac{dT}{dp} = \frac{(x+y)T'''}{q+s} \quad (T''' = \text{Temp. d. Schmp.})$$

Im Punkte H werden der Voraussetzung nach für gleiches p $T' = T''$, folglich $x/q = y/s$. Wenn nun $x/q = y/s$, so ist jedes von ihnen auch $= x + y/q + s$. Folglich wird bei gleichem p auch $T''' = T'' = T'$; mit anderen Worten: die Schmelzpunktsdruckkurve der rhombischen Modifikation muß gleichfalls durch den Punkt H gehen.

unter 95° abkühlen, so wandelt sich wiederum der monokline in den bei tieferer Temperatur beständigen rhombischen Schwefel um.

Ein mineralogenetisches Interesse besitzt das eben besprochene Beispiel des Schwefels nur indirekt. Der in der Natur vorkommende Schwefel verdankt schwerlich Vorgängen, die bei hohen Temperaturen und starken Drucken sich abgespielt haben, seine Entstehung, sondern dürfte sich wohl bei niedriger Temperatur durch chemische Umsetzung in verdünnten Lösungen gebildet haben.

Wohl aber mögen die Verhältnisse bei manchen anderen weniger genau untersuchten Mineralien, die aus dem Schmelzfluß entstanden sind, ähnlich liegen. Vermutlich ist dies für den Quarz der Fall.

Das Quarzdiagramm dürfte demjenigen des Schwefels recht ähnlich sein.

Bekanntlich kommt das Siliciumdioxid in der Natur außer als trigonaler Quarz auch noch in der Form des rhombischen Tridymits vor.

Nach den neuesten Untersuchungen handelt es sich im Falle Quarz-Tridymit um Enantiotropie. Der Quarz ist unterhalb ca. 800° , der Tridymit oberhalb dieser Temperatur die stabilere Modifikation. Bei ca. 1625° liegt der Schmelzpunkt des Tridymits. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Tridymits in Quarz und umgekehrt ist selbst bei hohen Temperaturen außerordentlich gering, kann aber durch gewisse Zusätze (Katalysatoren) stark erhöht werden. Die spez. Gew. des Quarzes, Tridymits und Quarzglas sind 2,65, 2,32 und 2,21. Sowohl Umwandlungspunkt als auch Schmelzpunkt müssen daher mit zunehmendem Druck unserer Formel entsprechend erhöht werden. Quantitativ läßt sich die Erhöhung leider nicht berechnen, da wir weder die Umwandlungs- noch die Schmelzwärme einigermaßen genau kennen. Der starke Unterschied in den spez. Gew. der beiden Modifikationen und der geringe Unterschied in den spez. Gew. von Tridymit und Glas läßt aber jedenfalls die Annahme berechtigt erscheinen, daß bei hohen Drucken das Quarz- und Schmelzgebiet einander berühren werden, ähnlich wie dies beim Schwefel der Fall war. Ist diese Annahme richtig, so vermag also bei hohen Drucken direkt aus der Schmelze sich Quarz auszuscheiden und sich unter Umständen zu großen Kristallen zu entwickeln. In den langsam und unter Druck kristallisierenden Tiefengesteinen werden wir daher erwarten, nur Quarz vorzufinden, Tridymit dagegen werden wir am ehesten dort erwarten dürfen, wo entweder eine Erstarrung bei geringem Druck und hoher Temperatur sich vollzieht, oder eine rasche Abkühlung die Abscheidung desselben als labiles Produkt auch bei tieferen Temperaturen möglich macht.

Der primär entstandene Tridymit könnte dann erhalten bleiben oder in pseudomorphen Quarz übergehen.

Tatsächlich finden wir den Tridymit niemals in den Tiefengesteinen vor, obgleich viele von ihnen sicherlich bei Temperaturen oberhalb 800° erstarrt sein dürften.

In den Ergußgesteinen tritt dagegen der Tridymit häufig auf, so in Andesiten, Trachyten und Quarzporphyren.

Allerdings macht es den Anschein, als sei dieser Tridymit nicht direkt aus der Schmelze abgeschieden, sondern ein Produkt pneumatolithischer Bildung, da er meist in den Hohlräumen des Gesteins anzutreffen ist. Dies können wir uns vielleicht dadurch erklären, daß in diesen Hohlräumen, die sich bei der raschen Erstarrung des Eruptivgesteins gebildet haben, der wasserreichere Teil des Magmas sich gesammelt hat und bei der dann rasch erfolgenden Verdunstung des Wassers bei tieferer Temperatur die Kieselsäure sich in der für diese Temperatur labilen Form, dem Tridymit, abgeschieden hat.

Tatsächlich scheint es, daß die Gegenwart größerer Wassermengen die Abscheidung des Siliciumdioxids in der labilen Form begünstigte. So konnten z. B. Friedel und Sarasin¹⁾ durch Erhitzen amorpher Kieselsäure mit Wasser in einer Autoklave Tridymit erhalten und ebenso erhielt Baur²⁾ Tridymit aus amorpher Kieselsäure und Wasser bei nur 450°. Schließlich erwähnt Daubrée³⁾, daß sich in zeolithhaltigen römischen Ziegeln unter dem Einfluß von Thermalquellen Tridymit gebildet habe. Auch manche andere Stoffe, die einen leichten Fluß bedingen, können zur Abscheidung der Kieselsäure in Form von Tridymit beitragen, so Phosphorsalz oder Borsäure (G. Rose⁴⁾). Daß also Tridymit in den Tiefengesteinen nicht auftritt, dürfte auf die erwähnte Verschiebung seines Stabilitätsgebietes durch Druck zurückzuführen sein, daß er in den Ergußgesteinen sich nicht primär aus der Schmelze abscheidet, an deren geringer Beweglichkeit verbunden mit großer Abkühlungsgeschwindigkeit.

Außer der erwähnten Umwandlung Tridymit-Quarz besitzt letzterer noch einen reversiblen Umwandlungspunkt bei 570°. Die beiden Formen werden α - und β -Quarz bezeichnet und zwar ist letzterer der bei höherer Temperatur stabilere. Die beiden Formen unterscheiden sich nur unwesentlich in ihrer Symmetrie, stehen sich auch in Bezug auf ihr

1) Bull. Soc. minéral. 1879, S. 160.

2) Ztschr. phys. Ch. 42/567 (1903).

3) Synthet. Studien zur Experimentalgeologie. Braunschweig 1880, S. 149

4) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1869, S. 449.

spez. Volumen außerordentlich nahe, bei der Umwandlung bilden sie daher stets Paramorphosen. Ist der Quarz oberhalb 570° kristallisiert, so wird er zunächst als β -Quarz sich abgeschieden haben und das Endprodukt wird eine Paramorphose nach β -Quarz sein. Bei tieferer Temperatur, z. B. aus Lösungen abgeschiedener Quarz, wird dagegen direkt als α -Quarz kristallisieren. Wir besitzen so, wie Mügge¹⁾ hervorhebt, im Quarz ein außerordentlich empfindliches geologisches Thermometer.

Ganz analog wie durch Druck eine stabile Modifikation in eine solche ohne Stabilitätsgebiet übergeführt werden kann, so ist es auch denkbar, daß ein monotroper Polymorphismus durch Druck in einen enantiotropen übergeht, daß also eine bei gewöhnlichen Drucken in ihrem ganzen Existenzgebiet labile Form bei höheren Drucken stabil wird. Hierzu ist nur erforderlich, daß die Umwandlungsdruckkurve weniger geneigt ist als die Schmelzpunktsdruckkurve.

In der Fig. 18 ist die Linie AB die Dampfdruckkurve der Schmelze, CD diejenige der stabilen, EF die der labilen Modifikation, S ist der stabile Schmelzpunkt, N der labile Schmelzpunkt und U der nicht realisierbare Umwandlungspunkt. Die Schmelzpunkts- und Umwandlungspunktsdruckkurven schneiden sich im Punkte H . Oberhalb dieses Punktes liegt die Linie IH der Umwandlungspunkte, vor den beiden Schmelzpunktslinien KH und LH ; die beiden Formen sind enantiotrop geworden.

Ein solcher Fall dürfte beim Magnesiummetasilikat vorliegen. Das betreffende Silikat kommt, soviel nach den Untersuchungen von Allen, Wright und Clement²⁾ zu schließen ist, in vier Modifikationen vor, die als:

- I. monokliner Magnesiapyroxen,
- II. Enstatit (rhombischer Pyroxen),
- III. Kupfferit (orthorhombischer Amphibol),
- IV. monokliner Amphibol

bezeichnet werden. Von allen diesen vier Formen scheint nach den physikochemischen Befunden bis hinauf zum Schmelzpunkt nur die erste stabil zu sein, während die drei anderen zu derselben im Verhältnis der Monotropie stehen.

Das Dampfdruckdiagramm zeigt demnach etwa die Form der Fig. 19.

1) Mügge, Neues Jahrb., Festb. 1907, S. 181. Vgl. hierzu auch Rinne u. Kolb, Neues Jahrb. 1910, 138 u. Wright u. Larsen, Z. f. anorg. Ch. 68, 338 (1910).

2) Amer. Journ. of Science, Vol. XXII, S. 385.

Die drei Modifikationen II—IV müssen daher sämtlich, zumal bei höherer Temperatur, in den monoklinen Pyroxen übergehen. In der Natur dagegen ist der Enstatit außerordentlich häufig, während der monokline Magnesiapyroxen in reinem Zustand kaum bekannt ist und nur in einigen Meteoriten, z. B. in dem Bischofsville-Meteoriten, gefun-

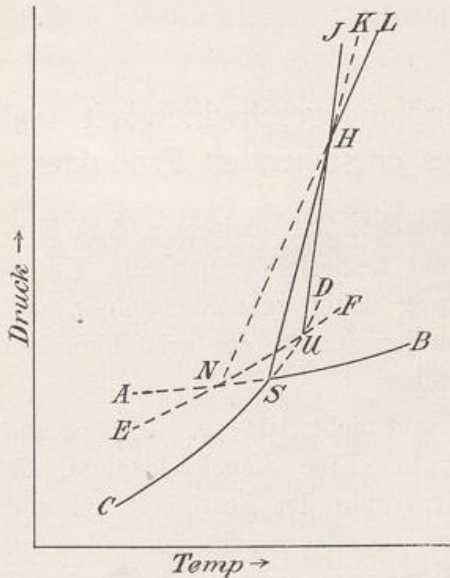


Fig. 18.

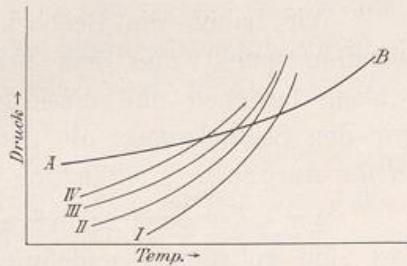


Fig. 19.

Linie *AB* = Dampfdruckkurve der Schmelze.

Linien *I—IV* = Dampfdruckkurven der 4 festen Modifikationen.

den worden sein soll¹⁾. Diese Tatsache wird erklärlich, wenn wir die spezifischen Gewichte der einzelnen Modifikationen betrachten, dieselben sind nach den genannten Autoren

- I. 3,19
- II. 3,17
- III. ?
- IV. 2,85
- Schmelze ?

Das spez. Gew. der Schmelze ist nicht bekannt, jedenfalls aber ist es noch geringer als dasjenige der Modifikation IV. Zwischen I und II besteht danach nur eine außerordentlich geringe Volumdifferenz, $\frac{dT}{dp}$ wird nahezu = 0 werden, d. h. die Umwandlungsdruckkurve muß nahezu senkrecht verlaufen, während zwischen dem Volumen der Modifikation I und der Schmelze sehr bedeutende Differenzen bestehen. Die Schmelzpunktsdruckkurve wird daher sehr stark nach rechts geneigt sein, d. h. bei relativ geringen Drucken wird Enstatit die stabile

1) Fouqué u. Lévy, Bull. Soc. Minéral. 1881, S. 279.

2) Allen, Wright u. Clement l. c. 385.

Modifikation werden. In Tiefengesteinen wird sich daher Enstatit als stabiles Produkt aus der Schmelze abscheiden. In den Ergußgesteinen ist infolge der raschen Abkühlung das Ausbleiben der stabilsten Modifikation ohne weiteres erklärlich.

Die Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeit und ihr Einfluß auf die Struktur des entstehenden Produktes.

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß zwischen dem Umwandlungspunkt und dem Schmelzpunkt keinerlei prinzipielle Unterschiede bestehen und diese Beobachtung dahin zusammengefaßt, daß wir den Schmelzpunkt als den Umwandlungspunkt der kristallinen in die amorphe Modifikation bezeichnen.

Wir sagen ausdrücklich amorph und nicht flüssig. Flüssig und fest sind vollständig undefinierte Begriffe. Eine Siegelackstange, die ich zum Schmelzen erhitze, nimmt alle Grade der Festigkeit an, und es ist kaum möglich auszusagen, wann dieselbe als flüssig und wann als fest zu bezeichnen ist. Die Bezeichnungen amorph dagegen und kristallinisch sind scharf definiert. Der Schmelzpunkt ist daher nicht sowohl dadurch charakterisiert, daß bei demselben ein Kristall flüssig, als dadurch, daß er amorph wird.

Tatsächlich kennen wir einen Fall, wo ein Kristall nicht zu einer Flüssigkeit, sondern zu einem zähen Glase schmilzt. Es ist dies nach den Untersuchungen von Day und Shepherd der Tridymit. Umgekehrt kennen wir auch Fälle, wo eine Flüssigkeit bei ihrem Schmelzpunkt nicht zu einem festen Stoff, sondern zu einer kristallinen Flüssigkeit¹⁾ oder zu einem weichen Kristall erstarrt.

Die äußeren Erscheinungen, die wir bei der Kristallisation aus dem Schmelzfluß und bei der Umwandlung polymorpher Modifikationen beobachten, sind entsprechend der Wesensgleichheit der beiden Vorgänge einander durchaus ähnlich.

1) Ob die Interpretation der bekannten trüben Flüssigkeiten von Reinitzer, O. Lehmann u. a. als flüssige Kristalle richtig ist, ist eine immer noch nicht mit Sicherheit entschiedene Frage. Siehe hierüber die neueren Diskussionen zwischen Nernst und O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 71. 355 (1910); Zeitschr. f. Elektrochem. 16. 702 (1910). Die Existenz von weichen Kristallen, denen das Prädikat fest zweifellos nicht zukommt, steht aber außer Frage. Ich erinnere nur an die Kristalle vieler Wachsarten.