



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

V. Vorlesung:

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

V. Vorlesung.

Systeme aus zwei Komponenten.

Literatur.

- B. Roozeboom: „Heterogene Gleichgewichte II.“
Schenck: „Phys. Chemie der Metalle.“
Day u. Shepherd, Die Kalk-Kieselsäurereihe der Mineralien. Tscherm. Mitteil. 26, 169 (1907).
Shepherd u. Rankin, Die binären Systeme von Tonerde mit Kieselsäure, Kalk und Magnesia. Zeitschr. f. anorg. Ch. 68, 370 (1910).

Wir haben bisher eine Reihe ganz einfacher Fälle kennen gelernt, Systeme, die nur aus einer einzigen Komponente bestanden, und untersucht, wie sich das Gleichgewicht in denselben mit wechselnden Temperatur- und Druckbedingungen verschiebt.

Wir wollen jetzt zu komplizierteren Systemen, zunächst solchen aus zwei Komponenten übergehen. Bei diesen Systemen kommt zu der Abhängigkeit des Gleichgewichtes von Druck und Temperatur noch diejenige von der relativen Konzentration der beiden Bestandteile hinzu. Wir können in einem ebenen Diagramm nur die Abhängigkeit von je zwei dieser Bedingungen zum Ausdruck bringen, die dritte müssen wir als unveränderlich ansetzen. Wir werden zunächst die Verhältnisse bei konstantem Druck (Atmosphärendruck) betrachten. Diagramme, die das Verhalten eines Systems bei konstantem Druck zum Ausdruck bringen, nennen wir Isobaren.

Wenn wir der Schmelze eines Stoffes A einen Stoff B in geringer Menge hinzufügen, der in dieser Schmelze löslich ist, so wird nach dem Gesetz von Raoult und van t'Hoff der Schmelzpunkt von A erniedrigt und zwar, wie das Gesetz aussagt, proportional der zugesetzten Menge.

Verschiedene Stoffe erniedrigen den Schmelzpunkt um den gleichen Betrag, wenn sie in äquimolekularen Mengen, d. h. in Mengen zugesetzt werden, die im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen.

Das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht eines Stoffes (also z. B. 2 g Wasserstoff, 32 g Sauerstoff, 88 g Quarz etc.) bezeichnet man neuerdings ganz allgemein als Mol.

Wir können also auch sagen: die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch die verschiedensten Stoffe erfolgt proportional der Anzahl zugesetzter Mole (bzw. Bruchteile derselben).

Das Gesetz von Raoult-van t'Hoff hat allerdings nur eine beschränkte Gültigkeit. Es gilt streng nur soweit, als die zugesetzte Menge von *B* klein ist im Vergleich zu der Menge von *A*. Ist dies nicht mehr der Fall, so wird die Änderung des Schmelzpunktes von *A* weniger eindeutig und nicht mehr mit Sicherheit berechenbar.

Denken wir uns in dem Diagramm der Fig. 34 von links nach rechts die zugesetzten Mengen von *B* auf der Abszisse aufgetragen, während die Ordinaten die Schmelzpunkte von *A* bei den betreffenden Zusätzen zum Ausdruck bringen. Die Schmelzpunktlinie wird dann bei wachsendem Zusatz von *B*, wie leicht einzusehen, nach unten abfallen und zwar würde sie, wenn das erwähnte Gesetz bis zu hohen Konzentrationen des Zusatzes gültig bliebe, geradlinig verlaufen (Linie *ab*). Tatsächlich nimmt sie, da diese Voraussetzung nicht zutrifft, eine beliebig andere meist geschweifte Form an. Wir wollen aber vorläufig bei der schematischen Darstellung der Einfachheit halber den Verlauf als gradlinig betrachten. Wir erhalten so die beliebig verlängert zu denkende Linie *ab*, wo *a* den Schmelzpunkt des reinen Stoffes *A* bedeutet. Ganz ähnlich wäre das Aussehen der Schmelzpunktskurve, die dem Stoff *B* bei wachsendem Gehalt an *A* zukommen würde (Schmelzpunktlinie *cd* der Fig. 34).

Wir denken uns nun Mischungen von *A* und *B* in allen Verhältnissen hergestellt. Die Zusammensetzung dieser Mischungen bringen wir in einem Koordinatensystem so zum Ausdruck, daß wir von rechts nach links auf der Abszisse die wachsenden Mengen des Zusatzes *A* zum Stoff *B* von 0—100 % auftragen, dann drückt diese gleichzeitig von links nach rechts die Menge von zugesetztem *B* von 0—100 % aus.

Wir tragen nun an den beiden Endpunkten dieser Linie auf der Ordinate Längen auf, die den Schmelzpunkten der reinen Stoffe entsprechen. Linie *Aa* und *Bb* der Fig. 35. Zwischen diesen beiden Schmelzpunkten müssen die Schmelzpunkte sämtlicher Mischungen der beiden Stoffe liegen. Die Linien *ac* und *bc* sollen die Schmelzpunkte von *A* bei wachsender Menge des Zusatzes *B* und von *B* bei wachsender Menge von *A* angeben.

In c schneiden sich die beiden Kurven. Der Punkt c ist daher die tiefste Temperatur, bei der ein Gemisch aus den beiden Stoffen A und B zu schmelzen vermag. Wir nennen diese niedrigste Temperatur, bei der ein System aus zwei Komponenten schmilzt, bezw. erstarrt, den eutektischen Schmelzpunkt der beiden Stoffe, die Zusammensetzung in diesem Punkt die eutektische Zusammensetzung.

Betrachten wir das vorstehende Diagramm vom Standpunkt der Phasenregel: das System besteht aus zwei unabhängigen Bestandteilen A und B . So lange alles flüssig ist, hat dieses System drei Freiheiten und da über den Druck verfügt ist, noch zwei. Wir können Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze nach Belieben variieren. Die Fläche I entspricht diesem Gebiet des vollständig flüssigen Zustandes. Kühlen wir eine solche binäre Schmelze, die etwa durch den Punkt x angedeutet sein möge, ab, so ändert sich zunächst nichts

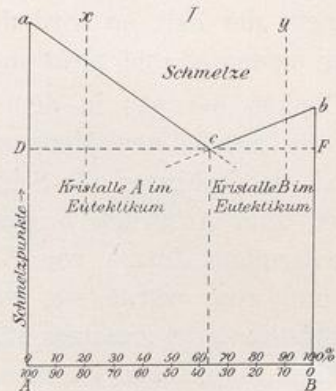


Fig. 35.

- a = Schmelzpunkt des reinen Stoffes A
- b = Schmelzpunkt des Stoffes B
- ac = Schmelzpunktslinie des Stoffes A bei wachsendem Zus. von B
- bc = Schmelzpunktslinie des Stoffes B bei wachsendem Zus. von A
- c = Eutekt. Punkt
- DF = Eutekt. Linie

Im Temperaturintervall aD kann festes A neben Schmelze beständig sein.

Im Temperaturintervall bF kann festes B neben Schmelze beständig sein.

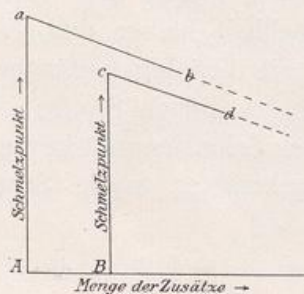


Fig. 34.

in ihrer Zusammensetzung, bis die Schmelzpunktslinie ac erreicht ist. Hier beginnt nun die Kristallisation und zwar scheidet sich zuvörderst der reine Stoff A aus, dadurch wird aber der Rest reicher an B , der Schmelzpunkt muß entsprechend längs der Linie ac sinken. Es scheidet sich nun weiter dauernd bei langsam sinkender Temperatur A aus bis die eutektische Zusammensetzung (Punkt c) erreicht ist. In diesem Punkt ist jetzt neben A auch B mit der Schmelze im Gleichgewicht; es wird sich also auch B ausscheiden. Wir haben dann drei Phasen, zwei feste und eine flüssige, also bei gegebenem Druck einen invarianten Punkt. In diesem Punkt muß sowohl Temperatur als auch Zusammen-

setzung ungeändert bleiben, bis alles erstarrt ist; es kristallisieren daher bei weiterer Abkühlung *A* und *B* bei konstanter Temperatur in dem gleichen Verhältnis, wie es durch den Punkt *c* gegeben ist.

Dieses Zusammenkristallisieren bewirkt eine außerordentlich feine Mischung der Komponenten, so daß solche eutektische Kristallisationen dem bloßen Auge meist vollständig homogen erscheinen. Im Mikroskop ist aber leicht die heterogene Natur derselben zu erkennen.

Die Fläche oberhalb *acb* ist also das Gebiet vollständiger Flüssigkeit; längs der Linie *ac* ist Schmelze mit Kristallen des Stoffes *A* im Gleichgewicht, längs der Linie *bc* Schmelze mit Kristallen des Stoffes *B*, unterhalb der Linie *DcF* ist alles fest und zwar erhält man für Schmelzen, deren Zusammensetzung einem Punkt links von *c* entspricht, im erstarrten Endprodukt *A* neben Eutektikum. Für eine solche, deren Zusammensetzung einem Punkt rechts von *c* entspricht, *B* neben Eutektikum. Hatte die Schmelze gerade die Zusammensetzung des Eutektikums, so ist nur Eutektikum in festem Zustande vorhanden.

Während der Kristallisation gemischter Schmelzen ändert sich, wie wir eben sahen, Zusammensetzung und Temperatur kontinuierlich, sie haben keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzintervall; und umgekehrt kann uns das Beobachten eines Schmelzintervalles stets darüber aufklären, daß wir es nicht mit einer chemisch einheitlichen Substanz zu tun haben, sondern mit einem Gemisch. Das Gegenteil aber ist nicht unbedingt der Fall. Das Auftreten eines einheitlichen Schmelzpunktes ist noch kein bindender Beweis dafür, daß es sich um eine chemisch einheitliche Substanz handelt, denn auch eutektische Mischungen besitzen einen einheitlichen Schmelzpunkt.

Der eben besprochene Fall stellt den einfachsten Fall eines Systems aus zwei Komponenten dar. Er tritt dann ein, wenn sich die beiden Komponenten in flüssigem Zustand in allen Verhältnissen, in festem Zustand dagegen praktisch gar nicht mischen, d. h. wenn sie in flüssigem Zustand nur in einer einzigen Phase, in festem Zustand unter allen Umständen in zwei Phasen auftreten und wenn sie auch keinerlei chemische Verbindung miteinander bilden. Solche Fälle sind besonders zahlreich bei Mischungen metallischer Komponenten in den Legierungen beobachtet worden, doch finden wir analoge Verhältnisse auch bei Mischungen mancher Mineralien, z. B. beim Kali- und Natronsalpeter, dem Natrium- und Magnesiummetasilikat¹⁾ u. a. m.

1) Untersucht von Kultascheff. Ztschr. f. anorg. Chem., 35 (1903), 200. Dementsprechend existiert auch in der Natur kein alkalihaltiger Magnesiapyroxen.

Die Methode der Bestimmung solcher Schmelzpunktlinien ist im Prinzip außerordentlich einfach. Kühlt man eine geschmolzene Masse ab, so tritt, wenn dieselbe einheitlich erstarrt, ein Konstantwerden der Temperatur derselben während der Dauer der Kristallisation ein und erst, wenn alles erstarrt ist, findet weitere Abkühlung statt. Die Abkühlungskurve, die den Verlauf der Abkühlung von der Zeit zum Ausdruck bringt, erhält die Form der Fig. 36.

Erstarrt die Schmelze in einem Intervall, so wird die Temperatur im Augenblicke der beginnenden Erstarrung nicht konstant, sondern fällt nur langsamer ab; wenn aber der eutektische Punkt erreicht ist, das System also invariant geworden ist, muß die Temperatur konstant bleiben und fällt erst wieder ab, wenn alles erstarrt ist. Die Abkühlungskurve solcher Schmelzen besteht daher aus einem steil abfallenden Teil *AB* der Fig. 37, der der Abkühlung der Schmelze entspricht, einem sanft abfallenden Teil *BC*, der dem Erstarrungsintervall, also der Ausscheidung einer der Komponenten entspricht, dem wagrechten Teil *CD*, der der Erstarrung der eutektischen Mischung und einem weiter steil abfallenden *DE*, der der Abkühlung der vollständig erstarrten Schmelze entspricht. *B* ist der Schmelzpunkt der betrachteten Mischung, *C* der Schmelzpunkt des Eutektikums.

Je näher die ursprüngliche Zusammensetzung dem Eutektikum ist, um so größer wird der Teil *CD*, um so kleiner der Teil *BC* ausfallen. Haben wir schließlich eine Zusammensetzung der Schmelze, die gleich ist derjenigen des Eutektikums, so fehlt der Teil *BC* ganz,

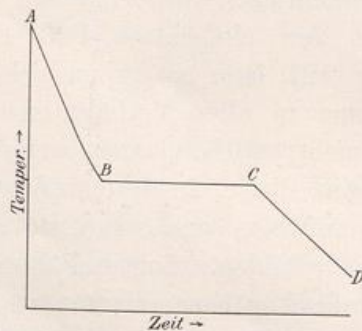


Fig. 36.

Abkühlungskurve einer einheitlich kristallisierenden Schmelze.
 Punkt *B* = Beginn der Kristallisation
 „ *C* = Ende der Kristallisation

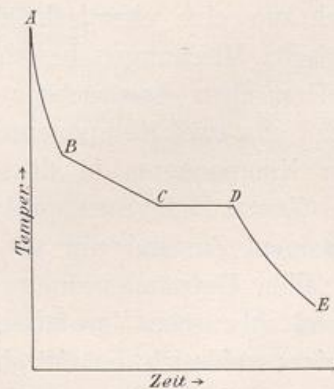


Fig. 37.

Abkühlungskurve einer binären Schmelze.
 Punkt *B* = Beginn der Kristallisation
 „ *C* = Beginn der Abscheidung des Eutektikums
 „ *D* = Ende der Kristallisation

die gesamte Schmelze erstarrt bei einer einzigen Temperatur. Indem man eine große Reihe solcher Messungen für eine Anzahl Schmelzen mit wechselnder Zusammensetzung ausführt, erhält man das Erstarrungsdiagramm. Zur Temperaturmessung bedient man sich am besten elektrischer Thermometer, sog. Thermoelemente, die die Temperatur der Umgebung rascher annehmen und bis zu wesentlich höheren Temperaturen reichen als Quecksilberthermometer.

Sehr lehrreich und gerade für Petrographen wichtig ist die Struktur solcher binärer Schmelzen. Wir wollen dieselbe daher an einem Beispiel aus der Metallographie besprechen¹⁾.

Bei einer binären Schmelze kann, wie wir oben gesehen haben, neben dem Eutektikum, das sich durch seine innig gemischte feinkörnige Struktur bemerkbar macht, stets nur eine der beiden Komponenten auftreten. Diese eine ist meist in großen deutlich ausgebildeten Kristallen sichtbar. Ferner müssen wir beachten, daß stets das Eutektikum später, die Kristalle der reinen Stoffe zuerst abgeschieden worden sind; es muß sich also das Eutektikum der Form der Kristalle gewissermaßen fügen. Die Kristalle des zuerst ausgeschiedenen Stoffes sind, wie der Petrograph es nennt, idiomorph.

Die Figuren 38—40 zeigen uns drei Legierungen aus Zink und Cadmium. Und zwar stellt die Fig. 38 das Eutektikum der beiden Metalle dar. Die Legierung Fig. 39 ist cadmiumreicher, man erkennt in derselben libellenförmige Kristalle von Cadmium im Eutektikum eingelagert. Die Legierung Fig. 40 ist zinkreicher. Große Zinkkristalle sind im Eutektikum eingelagert. Die Figuren 41—43 zeigen uns drei verschiedene Legierungen aus Kupfer und Silber. Fig. 41 ist das Eutektikum, Fig. 42 eine silberreiche Legierung; große weiße Kristalle des Silbers sind im Eutektikum eingelagert. Fig. 43 ist eine kupferreiche Legierung, dunkle Kupferkristalle sind im Eutektikum sichtbar. Es ist nun eine ganz einfache Aufgabe, zu entscheiden, welche der Komponenten sich zuerst aus der Schmelze ausscheiden muß. Hat beispielsweise die Schmelze die Zusammensetzung x der Fig. 35, so wird sich beim Abkühlen zuerst der Stoff A abscheiden, hat sie die Zusammensetzung y , so wird sich zuerst B abscheiden.

1) Um die Struktur einer metallischen Schmelze sichtbar zu machen, stellt man an derselben zunächst durch Schleifen und Polieren eine ebene spiegelnde Fläche her, die man dann durch rasches Anfeuchten mit einer passenden Säure und Abspülen der letzteren ätzt. Man betrachtet unter dem Mikroskop in auffallendem Licht.

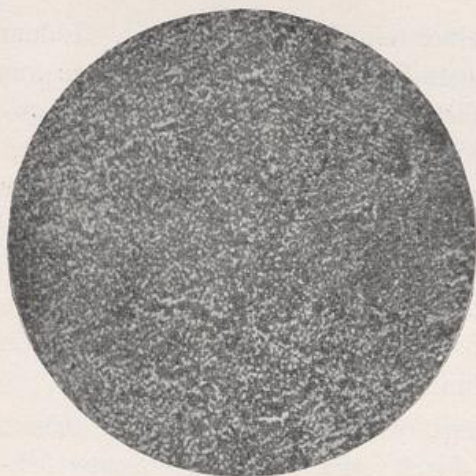


Fig. 38.

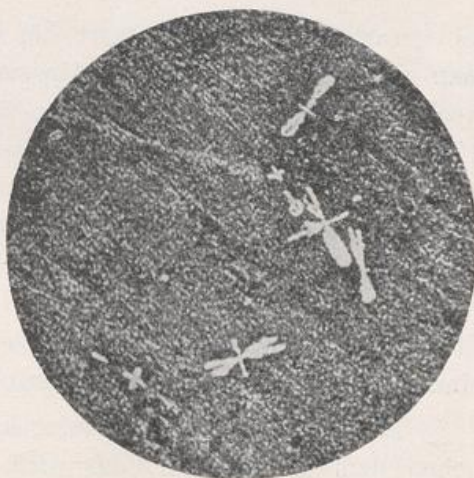


Fig. 39.



Fig. 40.



Fig. 41.



Fig. 42.



Fig. 43.

Fig. 38—40. Legierungen aus Cadmium und Zink nach Schenck. Phys. Chemie der Metalle. Halle a. S. 1909. — Fig. 41—43. Legierungen aus Silber und Kupfer nach B. Roozeboom: Die heterogenen Gleichgewichte 21. Braunschweig 1904.

Die Kristallisationsfolge ist daher, wie leicht einzusehen ist, keine direkte Funktion des Schmelzpunktes (oder irgendwelcher anderer Eigenschaften der Komponenten), wie man früher vielfach annahm, derart, daß stets der schwerst schmelzende Teil sich zuerst ausscheidet, das ist eine Erkenntnis, die bereits von Bunsen¹⁾ klar ausgesprochen worden ist, wohl aber eine Funktion der Zusammensetzung und des Schmelzpunktes.

Theoretisch ist die Kristallisationsfolge natürlich nur von Zusammensetzung und Lage des Eutektikums abhängig. Das Eutektikum wird aber im allgemeinen mehr auf der Seite desjenigen Stoffes liegen, der den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt²⁾.

(Fig. 44.)

Sehr schöne Beispiele hierfür liefern auch die Arbeiten von I. H. L. Vogt²⁾, der die Schmelzpunktlinien einer Anzahl von binären Mineralkombinationen bestimmte. Ich

führe hier nur vier davon an (Fig. 45):

Stoffpaare	Smp.	Lage des Eutektikums
Åkermanit	1175°	60 %
Diopsid	1225°	40
Melilith	1150°	65 %
Anorthit	1532°	35

1) Zeitschr. d. deutschen Geol. Ges. (1861) XIII, 61.

2) Vogt, Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt. 27 (1908), S. 113.

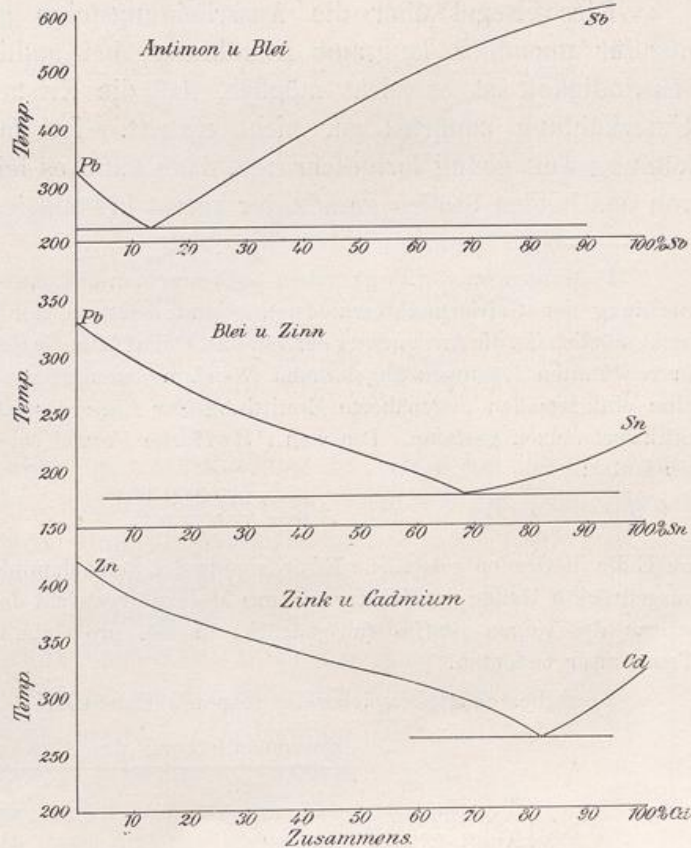


Fig. 44.

Nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys. Chem., Tabellen, 3. Aufl.

Stoffpaare	Smp.	Lage des Eutektikums
Diopsid	1225°	68 %
Olivin	1400°	32
Melilith	1150°	74 %
Olivin	1400°	26

Man sieht deutlich, daß das Eutektikum stets reicher an der leichter schmelzbaren Komponente ist¹⁾.

Diese Regel über die Ausscheidungsfolge gilt natürlich streng nur für unendlich langsame Abkühlung; bei endlicher Abkühlungsgeschwindigkeit ist es leicht möglich, daß die Kristallisation infolge von Unterkühlung zunächst gar nicht eintritt. Ist dann einmal die Abkühlung weit genug fortgeschritten, dann kann es leicht vorkommen, daß von den beiden Stoffen gerade der zuerst kristallisiert, der bei genügend

1) Messungen von Vogt haben auch ergeben, daß, wenn auch eine genaue Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung und demnach der Lage des Eutektikums nicht möglich ist, die Anwendung der von van t'Hoff für die Gefrierpunktserniedrigung in verdünnten Lösungen abgeleiteten Gleichung wenigstens in den meisten Fällen eine einigermaßen angenäherte Ermittlung der Lage des Eutektikums bei binären Silikatschmelzen gestattet. Die van t'Hoffsche Formel sei deshalb hier angeführt, sie lautet:

$$E = \frac{m}{M} \cdot \frac{0.02 T^2}{q}$$

wo E die in Graden gemessene Erniedrigung des Schmelzpunktes, m die in Grammen ausgedrückte Menge des Zusatzes, M das Molekulargewicht desselben, q die Schmelzwärme des reinen Stoffes (ausgedrückt in cal. pro Gramm) und T die absolute Temperatur bedeuten.

Vogt berechnet beispielsweise folgende Eutektika

Stoffpaar	Zusammensetzung des Eutektikums	
	% gef.	% ber.
Äckermanit	60	59
Augit	40	41
Melilith	70	61
Anorthit	30	39
Diopsid	68	68
Olivin	32	32
Melilith	74	78
Olivin	26	22

Man muß sich aber hüten, aus diesen Berechnungen zu weitgehende Schlüsse zu ziehen und bedenken, daß es sich hier um Stoffe handelt, die erstens wenig verschiedene Schmelzpunkte, ähnliche Schmelzwärmen und ähnliche chemische Eigenschaften haben. Die Übereinstimmung bringt daher nur zum Ausdruck, daß die beiden Komponenten auf ihren Schmelzpunkt in einigermaßen gleicher Weise wirken.

Für chemisch heterogenere Stoffe wird sich zweifellos wesentlich schlechtere Übereinstimmung finden lassen.

langsamer Abkühlung nur im Eutektikum hätte auftreten können. So sehen wir vielfach, daß der Quarz in den Eruptivgesteinen als das letzte Glied der Kristallisationsfolge auftritt, obgleich er den höchsten Schmelzpunkt hat und in manchen dieser Eruptivgesteine bis zu 30% freier unverbundener Kieselsäure existiert.

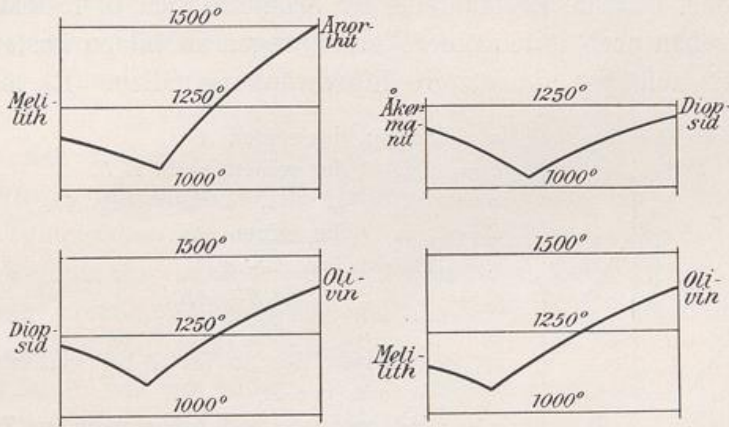


Fig. 45.

Wie sich im Falle von Unterkühlung die Stoffe bei der Ausscheidung verhalten werden, können wir ersehen, wenn wir die Schmelzlinien über den eutektischen Punkt hinausziehen, wie dies in Fig. 46 punktiert ausgeführt worden ist¹⁾. Die Figur wird hierdurch in 4 Felder geteilt, deren Bedeutung folgende ist: In Feld I ist alles flüssig, in Feld II ist die Schmelze am Stoff A übersättigt, in Feld III dagegen an Stoff B. In Feld IV schließlich herrscht gleichzeitige Übersättigung an A und B. Gelangen wir daher in dieses Feld, ohne daß vorherige Ausscheidung stattgefunden hätte, so kann hier sowohl A als auch B zuerst sich abscheiden.

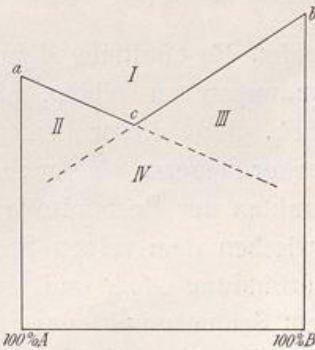


Fig. 46.

Je weiter die Zusammensetzung von der eutektischen entfernt ist, um so größer muß, wie man sieht, die Unterkühlung sein, damit die Abscheidungsfolge der theoretisch aus Schmelzpunkt und Zusammensetzung zu erwartenden entgegengesetzt ist. Das häufige Zutreffen der Rosenbuschschen Regel²⁾ über die Ausscheidungsfolge ist zweifellos

1) Meyerhoffer, Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge. Zeitschr. für Krist., 36 (1902).

2) Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, S. 40—41.

darauf zurückzuführen, daß vielfach die saureren Gesteine und zumal die reine Kieselsäure besonders schwer kristallisieren und sich leicht weitgehend unterkühlen lassen¹⁾.

Kehren wir jetzt zurück zu unserer schematischen Betrachtung:

Wir hatten bisher nur den einfachsten Fall ins Auge gefaßt, nämlich den, daß die Bestandteile der Schmelze sich in festem Zustand weder mischen noch miteinander Verbindungen zu bilden imstande sind. Lassen wir zunächst die letztere Einschränkung fallen. Es mögen die

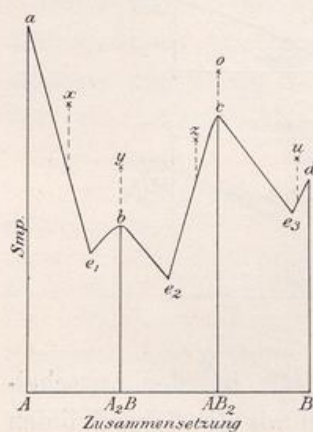


Fig. 47.

- a = Schmp. des reinen A .
- b = „ der reinen Verb. A_2B .
- c = „ „ „ „ AB_2 .
- d = „ des reinen B .
- e_1 = Eutektikum $A + A_2B$.
- e_2 = „ „ $A_2B + AB_2$.
- e_3 = „ „ $AB_2 + B$.
- ae_1 = Schmp. des Stoffes A bei wachsendem Zusatz von B .
- e_1b = Schmp. von A_2B bei wachsendem Zus. von A .
- be_2 = Schmp. von A_2B bei wachsendem Zus. von B .
- ce_2 = Schmp. von AB_2 bei wachsendem Zus. von A .
- ce_3 = Schmp. von AB_2 bei wachsendem Zus. von B .
- de_3 = Schmp. von B bei wachsendem Zus. von A .

beiden Bestandteile A und B imstande sein, miteinander mehrere Verbindungen zu bilden, also z. B. die beiden Verbindungen A_2B und AB_2 . Jede dieser beiden Verbindungen muß, wenn sie sich nicht etwa vorher zersetzt, einen Schmelzpunkt haben dessen Höhe von den Schmelzpunkten der Bestandteile unabhängig ist. (Punkt b und c der Fig. 47.) Zwischen dem reinen Stoff A und der Verbindung A_2B , zwischen der Verbindung A_2B und der Verbindung AB_2 und zwischen dieser und dem Schmelzpunkt des reinen Stoffes B muß je ein Eutektikum liegen. Die Kurve der Schmelzpunkte erhält so eine zickzackförmige Gestalt.

In sieben Fällen wird die Schmelze in einem einzigen Punkte erstarren, nämlich wenn sie die Zusammensetzung 1. (reines A), 2. (Eutektikum $A + A_2B$), 3. (reines A_2B), 4. Eutekt. $A_2B + AB_2$), 5. (reines AB_2), 6. (Eutekt. $AB_2 + B$) und 7. (reines B) besitzt. Durch Aufnahme der Schmelzpunktcurven können wir also ermitteln, ob zwei Stoffe Verbindungen einzugehen imstande sind und in welchem Verhältnis die Komponenten in diesen Verbindungen stehen. Dies ist gleichfalls viel-

1) Doelter, Über die Silikatschmelzlösungen. Zentralbl. für Mineral. 1905, 144. — Vogt, Die Silikatschmelzlösungen, I, S. 159; II, S. 221.

fach bei Legierungen geschehen und hat zu der Erkenntnis geführt, daß zahlreiche Metalle imstande sind, in den verschiedensten Verhältnissen Verbindungen einzugehen.

Haben wir eine Schmelze, deren Zusammensetzung durch den Punkt x dargestellt wird, so kristallisiert aus derselben bei abnehmender Temperatur zunächst der Stoff A , dann bei konstanter Temperatur im Punkte e_1 ein eutektisches Gemisch von A und der Verbindung A_2B . Aus einer Schmelze von der Zusammensetzung y wird bei konstanter Temperatur nur die Verbindung A_2B kristallisieren. Aus einer Schmelze z scheidet sich zunächst reines AB_2 bei abnehmender Temperatur und im Punkte e_2 ein eutektisches Gemisch von A_2B und AB_2 bei konstanter Temperatur aus. Schmelze o ergibt beim Abkühlen bei konstanter Temperatur reines AB_2 , Schmelze u zunächst bei fallender Temperatur reines B und sodann bei konstanter Temperatur ein eutektisches Gemisch von B und AB_2 .

Es kann, wie wir hieraus sehen, bei einem System von zwei Komponenten bei einer isobaren Abkühlung im Endprodukt stets nur einer der möglichen reinen Stoffe oder Verbindungen neben dem Eutektikum auftreten, niemals mehrere zugleich.

Die oben dargelegte Fig. 47 hat zur Annahme, daß von allen möglichen Verbindungen jede auch in reinem Zustand erhalten werden kann und einen echten Schmelzpunkt besitzt. Das ist ein durchaus nicht zwingendes Postulat, weil ja sehr leicht eine Zersetzung eintreten kann, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist. Beispiele dieser Art sind dem Chemiker außerordentlich geläufig. Besonders zahlreich finden wir dieselben bei den Hydraten, d. i. den Verbindungen mit Wasser, mit denen wir uns noch eingehend zu befassen haben werden. So konnten wir z. B. das Thiosulfat eine Verbindung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit 5 Molekülen Wasser, wie in der ersten Vorlesung gezeigt wurde, unzersetzt schmelzen; es besitzt, wie wir sagen, einen echten Schmelzpunkt, während dies z. B. beim Glaubersalz einer Verbindung von Natriumsulfat mit 10 Molekülen Wasser nicht möglich ist. Das Glaubersalz zersetzt sich weit unter seinem Schmelzpunkt in Wasser und wasserfreies Salz. Analoge Fälle sind die Dissoziationen der Metallsulfide, der Erdalkal karbonate, zahlreicher Hydroxyde, Sulfate und Nitrate unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Verbindungen.

In solchen Fällen wird die Kurve der einen Verbindung von der Schmelzpunktskurve der anderen bzw. von der Kurve der reinen Substanz geschnitten, bevor ihr Schmelzpunkt erreicht ist. Es soll z. B. die Verbindung von der Zusammensetzung A_2B der Fig. 48 sich

zersetzen, bevor sie in reinem Zustande im Punkte b geschmolzen werden kann und zwar soll bei dieser Zersetzung die Verbindung AB_2 neben A entstehen. (Es soll sich also ein Vorgang nach der chemischen Formel $2A_2B = AB_2 + 3A$ vollziehen.) Der Schmelzpunkt der Verbindung AB_2 sei c .

Die stabilen Schmelzpunkte eines Systems der betrachteten Art werden durch die ausgezogenen Schmelzpunktlinien ae_1zce_3d angegeben. In 6 Punkten dieser Linie kristallisiert das System bei einer einzigen Temperatur und zwar im Punkte a reiner Stoff A , im Punkte e_1 das Eutekt. $A + A_2B$, in c die reine Verbindung AB_2 , in e_3 das Eutekt. $AB_2 + B$ und in d der reine Stoff B , der Punkt z ist der Zersetzungspunkt (weniger gut vielfach Umwandlungspunkt genannt), also gleichfalls ein invarianter Punkt, in welchem nebeneinander festes A_2B , festes AB_2 und Schmelze bestehen können. Haben wir nun eine Schmelze von der Zusammensetzung y , so würde zuerst AB_2 auskristallisieren und Schmelzpunkt und Zusammensetzung sich längs der Linie cz bis zum Punkte z fortsetzen. Im Punkt z tritt A_2B auf, die Schmelze wird reicher an A , AB_2 , wird daher instabil und es muß bei konstanter Temperatur in A_2B übergehen; ist dieser Übergang erfolgt, so ändert sich Temperatur und Zusammensetzung weiter längs der Linie ze_1 . Hätte die Schmelze die Zusammensetzung x und wir kühlen dieselbe ab, so könnten gleichzeitig A_2B und AB_2 auftreten, aber nur in verschwindender Menge, denn es würde dadurch die Schmelze reicher an A als dem Punkte z entspricht, so daß das zuerst gebildete AB_2 wieder unbeständig wird und in A_2B übergehen muß. Die Kristallisation erfolgt nun längs der Linie ze_1 bis im Punkte e_1 das Eutektikum $A_2B + A$ kristallisiert.

Die Punkte b und e_2 sind gleichfalls invariante, aber labile Punkte. Sie sind jedoch unter Umständen infolge von Überschreitung realisierbar. b ist der labile Schmelzpunkt der reinen Verbindung A_2B , e_2 der labile eutektische Punkt $A_2B + AB_2$.

Die oben beschriebenen Erscheinungen sind die Grundlage der thermischen Analyse. Unterstützt durch mikroskopische Beobachtungen gelingt es, lediglich aus der Schmelzpunktskurve die Existenz aller derjenigen Verbindungen zu erfahren, die 2 Komponenten zu bilden imstande sind. Wie wichtig diese Tatsache, namentlich für die Mineralsynthese ist, dürfte ohne weiteres klar sein; auch sind bereits viele erfolgreiche Versuche unternommen worden, dieselbe hierfür nutzbar zu machen.

Als Beispiel wollen wir das jüngst von den Amerikanern L. Day¹⁾ und seinen Mitarbeitern untersuchte System aus den beiden Komponenten Kalk und Kieselsäure betrachten.

Das Resultat dieser Untersuchungen stellt fest, daß nur zwei Verbindungen zwischen Kalk und Kieselsäure existieren, nämlich die Verbindung Ca_2SiO_4 , das Orthosilikat, eine Verbindung, die in reinem Zustand in der Natur nicht vorkommt, wohl aber in isomorpher Mischung mit dem entsprechenden Magnesiumsalz als Monticellit. Der Schmelzpunkt dieses Orthosilikates liegt bei ca. 2100°. Eine

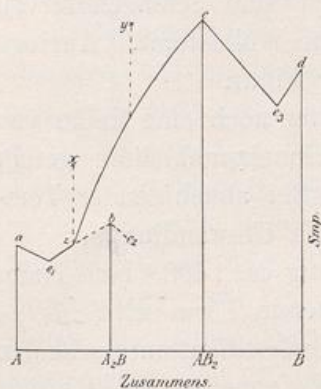


Fig. 48.

Bedeutung der Punkte $a, e_1, b, e_2, c, e_3, d$ ist die gleiche wie in Fig. 47, jedoch ist hier b ein instabiler Schmelzpunkt und ebenso e_2 ein instabiler eutektischer Punkt.

Die Zustände der punktierten Kurve zbe_2 sind nur durch Überschreitung realisierbar.

z = Zersetzungspunkt nach der Formel $2A_2B = AB_2 + 3A$.

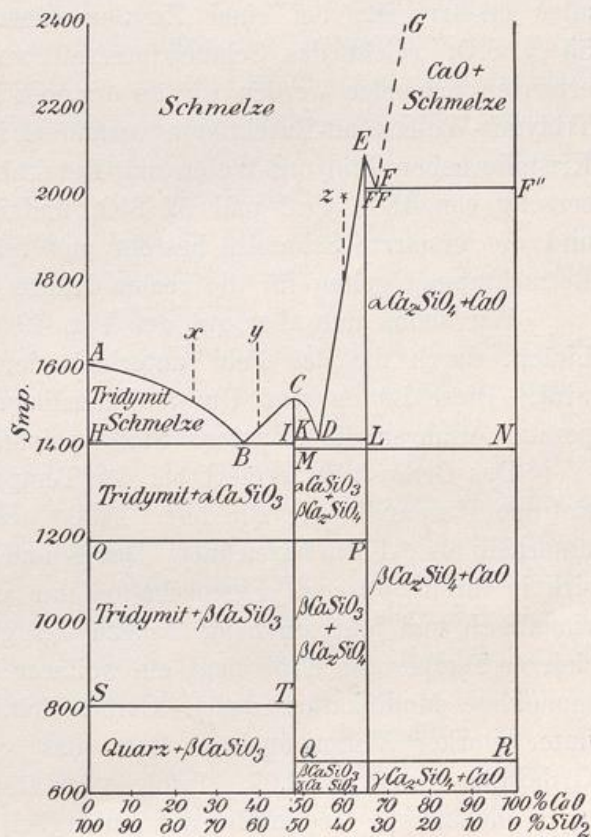


Fig. 49.

Schmelzpunktsdiagramm des Systems Kieselsäure-Kalziumoxyd.

zweite Verbindung von Kalziumoxyd und Kieselsäure ist das Metasilikat in der Natur als Wollastonit bekannt, mit einem Schmelzpunkt von ca. 1500°. Zwischen dem reinen Kalziumoxyd und dem Orthosilikat befindet sich ein Eutektikum bei ca. 2000°, zwischen Ortho- und Metasilikat ein solches von 1400° und zwischen Metasilikat und dem Tridymit, der bei 1600° schmilzt, ein Eutektikum bei gleichfalls etwa 1400°.

1) Tscherm. Mitteil. (1907), XXVI, S. 169.

Es gibt also die Linie *ABCDEFG* der Fig. 49 die Schmelzpunktlinien sämtlicher möglichen Mischungen von Kieselsäure und Kalk an. Die 3 Linien *HBI*, *KDL*, *F'FF''* sind die sog. eutektischen Linien. Diese geben also die Temperaturgrenzen an, bis zu denen in jedem speziellen Fall das Schmelzintervall reicht.

Bei einer Zusammensetzung von 17% Kalk und 83% Kieselsäure reicht z. B. das Schmelzintervall von 1550 bis 1420°, worauf alles erstarrt ist; bei einer Zusammensetzung von 45% CaO und 55% SiO₂ reicht das Schmelzintervall von 1500—1420°. In der erstarrten Schmelze werden wir im ersteren Fall Tridymitkristalle neben Tridymit-Wollastonit-Eutektikum vorfinden, im zweiten Fall Wollastonit-Kristalle neben Tridymit-Wollastonit-Eutektikum. Bei einer Zusammensetzung von 48% CaO und 52 SiO₂ finden wir kein Schmelzintervall und die erstarrte Schmelze besteht aus reinem Wollastonit. Analoge Betrachtungen gelten für die rechte Hälfte der Figur.

Wir sehen nun aber auf der Fig. 49 weiter noch eine Reihe von Linien, durch die das Feld unterhalb der Schmelzpunktlinie geteilt wird. Diese Linien sind Umwandlungslinien. Bei abnehmender Temperatur erfahren die einzelnen Stoffe polymorphe Umwandlungen:

Das Orthosilikat erfährt bei der Temperatur ca. 1400° eine enantiotrope Umwandlung. Die über 1400° bestehende Form wird als α -, unterhalb als β -Form bezeichnet. Das α - und β -Orthosilikat unterscheiden sich in ihren optischen Eigenschaften nur wenig voneinander, sie sind rhombisch und besitzen beide nahezu das gleiche spez. Gew. 3,27. Bei tieferer Temperatur 675° liegt ein weiterer Umwandlungspunkt in eine monokline Modifikation das γ -Orthosilikat. Die Umwandlung findet unter starker Volumzunahme statt, das spez. Gew. des monoklinen Orthosilikates ist ca. 2,97. Infolge der starken Volumänderung findet ein vollständiges Zerrieseln der anfänglich gebildeten Kristalle statt. Man erhält so bei gewöhnlicher Temperatur stets nur ein ziemlich feines Pulver des Orthosilikates und da dieses sich als in Wasser nicht übermäßig schwer löslich erweist, so kann hierin die Erklärung dafür gefunden werden, daß das betreffende Silikat sich in der Natur nicht vorfindet.

Das Metasilikat besitzt 2 im Verhältnis der Enantiotropie stehende Modifikationen, das α -Silikat oder den Pseudo-Wollastonit, der von Bourgeois¹⁾ entdeckt worden ist; dieser geht bei Temperaturen unterhalb 800° in den gewöhnlichen Wollastonit, das β -Silikat über.

1) Bull. Soc. min. 1882, p. 13.

Während aber bei den Orthosilikaten die Umwandlungen sich verhältnismäßig leicht vollzogen, so erweist sich die Umwandlung des Pseudowollastonits in den gewöhnlichen Wollastonit als außerordentlich träge. Selbst tagelanges Erhitzen in einer Stahlbombe in Berührung mit Wasser auf Temperaturen unweit des Umwandlungspunktes brachten keine Veränderungen hervor. Dagegen erfolgte die Umwandlung ohne Schwierigkeiten, wenn CaO oder SiO₂ in geringem Überschuß vorhanden sind. In der Natur findet sich der Wollastonit meist nur als metamorphes Mineral, da voraussichtlich die Zusammensetzung der tellurischen Magmen sein Auftreten in den Eruptivgesteinen ausschließt. Dagegen findet er sich bisweilen in den Schlacken der Hochöfen. Auch in einigen vulkanischen Auswürflingen ist Wollastonit angetroffen worden. Pseudowollastonit ist in der Natur nicht bekannt.

Betrachten wir nun noch einmal an drei Beispielen, was wir beobachten werden, wenn wir verschiedene Schmelzen von Kieselsäure und Kalk abkühlen. Es seien die Schmelzen x , y , z gewählt.

Der Punkt x liege bei 25% CaO. Bei ca. 1510° beobachten wir eine verzögerte Abkühlung der Schmelze, da Tridymit zu kristallisieren beginnt. Diese Verzögerung hält an, bis die Schmelze die Zusammensetzung 37% CaO erreicht hat und die Temperatur 1420° geworden ist (Punkt B). Hier beobachten wir ein Halten der Abkühlung, indem die eutektische Mischung von Tridymit und Pseudo-Wollastonit kristallisiert. Bei 1190° werden wir, falls Überschreitungen ausgeschlossen sind, ein Halten beobachten, indem der Pseudo-Wollastonit sich in Wollastonit umwandelt und bei 800° ein abermaliges Halten, indem sich der Tridymit in Quarz umwandelt.

Bei der Zusammensetzung y , 40% CaO, beobachten wir eine erste Verzögerung bei 1450°, indem Pseudo-Wollastonit sich ausscheidet und ein ausgesprochenes Halten bei 1420°, wo das Eutektikum Pseudowollastonit-Tridymit ausfällt. Die Umwandlungspunkte sind die gleichen wie beim vorhergehenden Fall. Bei einer Zusammensetzung z schließlich (60% CaO) würden wir eine Verzögerung bei 1800° erfahren, indem sich α -Orthosilikat ausscheidet, ein Halten bei 1430°, indem das Eutektikum zwischen dem Ortho- und Metasilikat kristallisiert (Punkt D), bei 1400° ein abermaliges Halten, indem das α -Orthosilikat in das β -Orthosilikat übergeht, desgleichen eine Verzögerung bei 1190°, indem der Pseudo-Wollastonit in Wollastonit übergeht und schließlich ein Halten bei 670°, indem das β -Orthosilikat in das γ -Orthosilikat sich umwandelt.

Weitere Untersuchungen binärer Systeme derselben Art sind z. B. die von Shepherd u. Rankin¹⁾ ausgeführten Messungen über die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$. In dem ersteren dieser drei Systeme konnte das Auftreten einer einzigen Verbindung mit echtem Schmelzpunkt gefunden werden Al_2SiO_5 , die in der Natur als Sillimanit vorkommt. Die beiden anderen Modifikationen des Al_2SiO_5 Andalusit und Disthen erwiesen sich als unbeständig, sie gehen beim Erhitzen irreversibel in Sillimanit über. Das System $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$ wies 4 Verbindungen der Komponenten auf und zwar $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $5\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, von denen die erstere und die letztere sich unterhalb ihres Schmelzpunktes zersetzen. Das dritte System gab eine dem natürlichen Spinell entsprechende Verbindung $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Wir haben hier an einigen Beispielen betrachtet, welcher Art die Vorgänge sind, die wir beobachten können, wenn eine Schmelze aus 2 Komponenten beliebiger Zusammensetzung bei konstant gehaltenem Druck erstarrt. Dies sind natürlich außerordentlich einfache Verhältnisse, wie sie in der Natur kaum jemals angetroffen werden dürften, und wir werden uns daher in der nächsten Vorlesung den Bedingungen, wie sie in der Natur herrschen, noch um einen weiteren Schritt zu nähern suchen.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem., 68, 370 ff. (1910).