



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

Der Begriff der Lösung

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

Andererseits ist zu bemerken, daß die Voraussetzung, daß die Schmelzpunktlinien einander parallel bleiben, sowie daß dieselben Gerade sind, sicher nicht zutreffend ist, und so könnten selbst bei wesentlich kleineren Werten von $\frac{dt}{dp}$ immerhin noch recht bedeutende Verschiebungen zu erwarten sein. Ein wesentlicher Einfluß des Drucks, namentlich aber plötzlicher Druckänderungen während der Kristallisation auf die Ausscheidungsfolge dürfte daher keinesfalls so unwahrscheinlich sein, wie Vogt annimmt.

Das, was wir bei dem einfachsten System aus 2 Komponenten festgestellt haben, daß nämlich die Ausscheidungsfolge und die Struktur des entstehenden Gesteines nicht nur von den dynamischen Einflüssen, sondern auch von deren Aufeinanderfolge abhängig ist, das wird sich in noch viel stärkerem Maße bei den komplizierteren Systemen bewahrheiten, bei denen also außer dem Eutektikum auch noch Verbindungen auftreten können.

Fast selbstverständlich aber ist es, daß manche Verbindungen, die bei hohen Drucken für sich existenzfähig sind, bei tieferen Drucken unterhalb ihres Schmelzpunktes zerfallen werden und umgekehrt. Ob eine Verbindung bei zunehmendem Druck beständiger oder weniger beständig werden wird, das hängt allein von den Volumverhältnissen ab und läßt sich auf Grund unserer Regel von Actio und Reactio leicht voraussagen. Wenn die Summe der Volumina der beiden Komponenten geringer ist als dasjenige der entstehenden Verbindung, so wird der Druck die Zersetzung befördern und umgekehrt. In solchen Fällen kann es natürlich häufig vorkommen, daß die bei höheren Drucken entstandene Verbindung bei der Druckentlastung zerfällt oder daß bei derselben neue Verbindungen entstehen. So finden wir überaus häufig in gedrückten Gesteinen durch den Druck hervorgerufene Umwandlungen, sog. Dynamometamorphosen. Solchen Dynamometamorphosen verdanken bekanntlich die kristallinen Schiefer ihre mineralische Eigenart (näheres hierüber später).

Der Begriff der Lösung.

Literatur.

Rothmund, „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung“. Bd. VIII von Bredigs Handb. d. angewandten phys. Chemie.

Wir haben bisher bei unseren Betrachtungen noch eine Reihe von Einschränkungen gemacht, die wir jetzt der Reihe nach fallen lassen

können. Wir hatten zunächst die Voraussetzung gemacht, daß die Schmelze eine einzige Phase darstellt, daß dieselbe homogen ist, mit anderen Worten: daß sie aus lauter Bestandteilen besteht, die einander in Lösung halten, und andererseits hatten wir angenommen, daß die sich ausscheidenden festen Stoffe sich gegenseitig nicht mischen, daß jeder derselben eine getrennte Phase darstellt. Beide Voraussetzungen sind keineswegs notwendig und treffen in zahlreichen Fällen nicht zu.

Um die Verhältnisse übersehen zu können, müssen wir den Begriff der Lösung einführen. Landläufig pflegt man bei einer Lösung zwischen einem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff zu unterscheiden. Dies ist eine durchaus nicht notwendige Klassifizierung; ein Unterschied prinzipieller Art zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff besteht nicht. Wein und Wasser mischen sich in allen Verhältnissen; stellen wir eine Reihe von Mischungen her, beginnend mit reinem Wein und endigend mit reinem Wasser, so ist durchaus nicht festzustellen, was gelöster Stoff und was Lösungsmittel sein soll, dennoch handelt es sich in dem angeführten Beispiel um eine wahre Lösung.

Die physikalische Chemie kennt nur eine gegenseitige Löslichkeit. Haben wir eine Lösung von A in B , so liegt auch gleichzeitig eine Lösung von B in A vor. Bei Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten ist man besonders leicht geneigt, erstere als Gelöstes, letztere als Lösungsmittel anzusehen, doch besteht auch hier keinerlei prinzipielle Notwendigkeit dazu. Mit dem gleichen Recht können wir solche als die Lösungen von Flüssigkeit, z. B. Wasser in geschmolzenem Salz, betrachten. Eine Lösung von Salz in Wasser können wir als eine gemischte Schmelze von Eis und Salz ansehen. Diese Schmelze zeigt genau das gleiche Verhalten, wie z. B. die Schmelze von zwei Metallen. Umgekehrt können wir jede Schmelze mehrerer Komponenten als eine Lösung ansehen, bei der es uns zunächst vollkommen freisteht, was wir als Lösungsmittel, was als gelösten Stoff betrachten wollen. Sie bildet einen tiefsten Punkt, den eutektischen Schmelzpunkt, der bei wäßrigen Lösungen kryohydratischer Punkt genannt wird, bei dem Eis und Salz in festem Zustande nebeneinander im Gleichgewicht neben der Schmelze bestehen.

Ein vollständiges System Wasser-Salz ist z. B. am Silbernitrat untersucht worden ¹⁾ (Fig. 53); der Schmelzpunkt des reinen Silbernitrates A wird durch sukzessiven Zusatz von Wasser stetig erniedrigt bis zum kryohydratischen Punkt C , und ebenso wird der Schmelzpunkt

¹⁾ Etard, Ann. chim. phys. 1894 [7] 2, 254.

gasförmige Lösungen so lange als Lösungen in allen Verhältnissen beständig, als sie sich unter Bedingungen befinden, unter denen auch die einzelnen Komponenten für sich gasförmig sind; es sind dagegen solche gasförmige Systeme, bei denen die eine Komponente für sich allein nicht gasförmig wäre, nicht in allen Verhältnissen verträglich. Eine gasförmige Lösung von Luft und Wasserdampf unter Atmosphärendruck und unterhalb 100° ist nur bis zu einem gewissen Betrag von Wasserdampf beständig, oberhalb dieses Betrages wird sie an Wasserdampf übersättigt und es scheidet sich flüssiges Wasser aus.

Ganz analog sind Gemische von Flüssigkeiten bisweilen in allen Verhältnissen der Komponenten beständig, nicht aber Gemische von Salzen und Flüssigkeiten bei Temperaturen, die unterhalb der Schmelztemperatur des betreffenden Salzes liegen. In solchen Fällen scheidet sich oberhalb einer bestimmten Sättigungskonzentration festes Salz aus.

Wenn wir unter fest, wie wir dies ja stets tun wollen, kristallinisch fest verstehen, so ist diese Tatsache auch durchaus erklärlich. Denn zwischen dem kristallinen und dem flüssigen Zustand bestehen bekanntlich keine allmählichen Übergänge. Wir können uns daher auch keine kontinuierliche Mischungsreihe zwischen einem kristallinen Stoff und einer Flüssigkeit denken. An irgend einer Stelle muß ein Hiatus auftreten. Anders liegen die Dinge, wenn die eine Komponente amorph fest, die andere flüssig ist, dann sind Übergänge, dann sind kontinuierliche Mischungen in allen Verhältnissen durchaus möglich.

Wir können unsere Betrachtungen dahin zusammenfassen, daß für den Fall, daß die Lösungskomponenten unter den vorliegenden Bedingungen für sich allein in einer anderen Zustandsform beständig sind, als das Lösungsprodukt, eine Lösung nur innerhalb gewisser Grenzen möglich ist, im anderen Fall dagegen eine Lösung in allen Verhältnissen möglich ist. Notwendig ist eine solche natürlich auch unter diesen Umständen nicht. So lösen sich wohl sämtliche Gase in allen Verhältnissen, nicht aber sämtliche Flüssigkeiten, und bei den festen Stoffen ist Lösung in allen Verhältnissen selten.

Wir wollen hier zunächst die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten näher betrachten. Wie wir eben sahen, vermögen sich zahlreiche Flüssigkeiten in allen Verhältnissen zu mischen, andere dagegen nur in beschränktem Maße. Alkohol und Wasser sind ein Beispiel der ersten Art, Wasser und Äther ein solches der zweiten Art. Bringen wir Wasser und Äther in zirka gleichen Mengen zusammen, so läßt uns eine scharfe Grenzschicht sofort erkennen, daß diese beiden Stoffe zwei Phasen bilden. Es sind aber nun Wasser und Äther ineinander

keineswegs ganz unlöslich. Trenne ich die beiden Phasen durch einen Scheidetrichter, so ergibt uns die untere eine richtige homogene wasserreiche Wasser-Ätherlösung, wie man sich leicht durch den Geruch überzeugen kann. Die obere Schicht erweist sich gleichfalls als eine richtige homogene ätherreiche Äther-Wasserlösung, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man das Gemisch abkühlt. Hierbei scheidet sich weiteres Wasser aus.

Das letztere Beispiel zeigt uns auch einen Zusammenhang zwischen der gegenseitigen Löslichkeit der Flüssigkeiten und der Temperatur. In den meisten Fällen nimmt bei Flüssigkeitspaaren die gegenseitige Löslichkeit zu mit steigender Temperatur. Durch unbegrenzte Steigerung der Temperatur könnten wir daher jedes solches Flüssigkeitspaar zu einem in allen Verhältnissen mischbaren machen und durch unbegrenzte Erniedrigung zu einem begrenzt mischbaren gestalten. Tatsächlich sind wir mit Temperatursteigerung und -erniedrigung an zwei oft recht nahe beieinander liegende Grenzen gebunden, den Siedepunkt und den Gefrierpunkt. Immerhin sind nicht wenige Flüssigkeitspaare bekannt geworden, die bei gewöhnlicher Temperatur in beschränkten Verhältnissen mischbar sind und die bei Temperatursteigerung unterhalb ihres Siedepunktes vollkommen mischbar werden. Um nur ein Beispiel von vielen zu erwähnen, nenne ich Phenol und Wasser.

Tabelle IV ¹⁾.

Temperatur	Prozente Phenol in	
	der wäßrigen	der phenolreichen Schicht
20°	8,5	72,2
30°	8,7	69,9
40°	9,7	66,8
50°	12,0	62,7
55°	14,2	60,0
60°	17,5	56,2
65°	22,7	49,9
68,4°	36,1	36,1

Oberhalb der Temperatur 68,4° sind daher Phenol und Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Man bezeichnet diese Temperatur auch als die kritische Lösungstemperatur des betreffenden Flüssigkeitspaares.

Tragen wir in einem Diagramm auf der Abszisse, wie wir dies bisher stets getan haben, in der einen Richtung die Prozente A, also

1) Nach Findlay, Phasenlehre, S. 61.

z. B. Phenol, in der anderen Richtung die Procente B, also in unserem Falle Wasser, auf und nach obenhin die Temperaturen. In diesem Diagramm stellen die beiden Punkte auf der Abszissenachse a und b eine bei der betreffenden Temperatur gesättigte Wasser-Phenol- und eine gesättigte Phenol-Wasserlösung dar. Erhöhen wir die Temperatur, so steigt beiderseits die Löslichkeit. Die entsprechenden Punkte a' , a'' , a''' usw. und b' , b'' , b''' usw., die den Temperaturen t' , t'' , t''' usw. zugehören, rücken also immer näher zusammen, bis sie sich schließlich in kritischen Punkte A berühren. In diesem Punkte wird die Mischbarkeit vollkommen (vgl. Fig. 54). Verbinden wir alle Punkte a und alle Punkte b , so erhalten wir eine Linie, die das Gebiet der wahren Lösungen, der einphasigen Gebilde von den zweiphasigen trennt. Kühlen wir daher eine Lösung, die beispielsweise die Zusammensetzung x besitzen soll, ab, so bleibt sie zunächst homogen, bis sie den Punkt a''' erreicht. In diesem Augenblick scheidet sich eine zweite Lösung aus, deren Zusammensetzung dem Punkt b''' entspricht. Bei weiterer Abkühlung wird die Masse dauernd heterogen sein, und zwar werden die beiden Phasen den durch die a - resp. b -Punkte gegebenen Zusammensetzungen entsprechen.

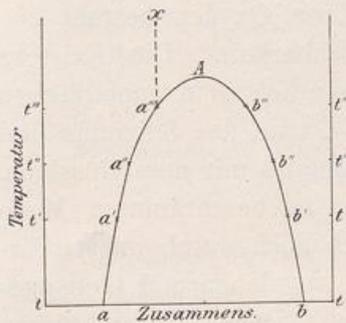


Fig. 54.

Das von der Linie $a A b$ eingeschlossene Gebiet ist das Gebiet heterogener, das außerhalb derselben liegende das Gebiet homogener Zustände.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß die Trennung sich räumlich nach Maßgabe der spezifischen Gewichte vollziehen wird, d. h. daß die schwerere Lösung unten, die spezifisch leichtere sich oben befinden wird.

Über den Einfluß des Druckes auf den Grad der Mischbarkeit ist es leicht, etwas vorauszusagen. Wenn die Lösung unter Volumkontraktion stattfindet, so muß Druck die gegenseitige Löslichkeit erhöhen, im gegenteiligen Fall muß die Löslichkeit durch den Druck verringert werden. Allgemein hat die Erfahrung gelehrt, daß die Lösung, wenn ein Nebhergehen chemischer Vorgänge ausgeschlossen ist, ohne wesentliche Volumänderung erfolgt, doch dürfte Bildung chemischer Verbindungen zwischen den Lösungskomponenten nicht selten sein (z. B. Hydratbildung in wäßriger Lösung).

Über die Fähigkeit der Stoffe, sich in allen Verhältnissen zu mischen in Abhängigkeit von ihren chemischen Eigenschaften, ist nicht viel Sicheres bekannt. Im allgemeinen scheinen Flüssigkeiten ähnlicher chemischer Konstitutionen leichter sich in allen Verhältnissen zu mischen

als solche, die relativ unähnlich sind. So mischen sich z. B. Wasser HOH und Alkohol HOC_2H_5 in allen Verhältnissen, ebenso Alkohol HOC_2H_5 und Äther $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, desgleichen z. B. alle Alkohole untereinander, keineswegs aber alle Alkohole mit Wasser; bereits der Amylalkohol ist in Wasser nur wenig löslich. Das Benzol löst die meisten Benzolderivate und die niederen Kohlenwasserstoffe u. a. m. Aber bestimmte Regeln sind hierfür durchaus nicht gegeben. Wir kennen zahlreiche Fälle, wo Stoffe recht heterogener chemischer Beschaffenheit sich in allen Verhältnissen mischen, und andere Fälle, wo chemisch recht ähnliche Stoffe geringe Mischbarkeit zeigen. Für die Metalle hat man im allgemeinen vollständige Mischbarkeit in flüssigem Zustand festgestellt, doch sind auch hier Ausnahmen bekannt (Beispiel: Blei + Zink, Zink + Wismut). Zwischen Metallen und ihren Oxyden besteht bisweilen vollständige, meist nur partielle Mischbarkeit. Die Existenz einer oxydreichen Erdkruste auf einem vermutlich rein metallischen flüssigen Kern läßt uns voraussehen, daß die Oxyde des Siliziums und vieler anderer in der Erdkruste befindlicher Metalle mit dem flüssigen, größtenteils aus Eisen bestehenden Kern nur in beschränktem Maße mischbar sind. Eine Annahme, die bekanntlich auch durch unsere Erfahrungen an den Hochöfen bestätigt wird, in denen auf dem geschmolzenen Eisen eine gleichfalls geschmolzene Decke von Schlacken schwimmt. Die Abscheidung der Schlacke erfolgt also bereits im flüssigen Zustande.

Über die gegenseitige Mischbarkeit der verschiedenen gesteinsbildenden Oxyde und Silikate in flüssigem Zustand ist zuverlässiges experimentelles Material bisher nicht erbracht worden. Es erscheint wohl möglich, daß hier Mischbarkeit in allen Verhältnissen vorliegt, doch ist auch das Gegenteil nicht ausgeschlossen. Die petrographischen Beobachtungen in der Natur scheinen allerdings der ersteren Annahme recht zu geben¹⁾. Auf jeden Fall müßten experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung auch auf den Einfluß des Druckes Rücksicht nehmen.

1) Siehe hierüber z. B. J. H. L. Vogt, Silikatschmelzlösungen II, 200.