



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

IX. Vorlesung:

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

IX. Vorlesung

Systeme aus mehreren Komponenten, von denen die eine flüchtig ist; speziell wäßrige Lösungen.

Literatur.

- J. H. van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen.
Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung.
Baur, Chemische Kosmographie, München 1903.
-

Wir haben bisher bei der Betrachtung der Ausscheidung von Gesteinen aus Schmelzen einen wesentlichen Faktor, der in der Natur eine Rolle spielt, vernachlässigt; wir haben sogenannte trockene Schmelzen betrachtet, Schmelzen, die aus lauter außerordentlich hochsiedenden, selbst bei hohen Temperaturen nicht merklich flüchtigen Bestandteilen bestehen. Bei dem Erstarrungsprozeß, den unsere Tiefengesteine durchgemacht haben, dürfte es sich aber vielfach um Schmelzen gehandelt haben, die in nicht geringer Menge flüchtige Bestandteile enthielten. Als solche kommen in erster Linie das Wasser und die Kohlensäure in Frage. Namentlich dürfte das Wasser bei der Bildung der Mineralien der Gesteine aus dem Schmelzfluß eine bedeutende Rolle gespielt haben. Wir können annehmen, daß in den flüssigen Gesteinsmagmen nicht geringe Mengen Wasser gelöst enthalten sind; zwar löst sich bei normalem Druck Wasser nur wenig in Gesteinsschmelzen auf, wir müssen aber bedenken, daß zu der Zeit, als die Erde noch in flüssigem Zustande sich befand, die gesamte zurzeit in unseren Meeren und Strömen und in unseren hydrathaltigen Gesteinen enthaltenen Wassermassen gasförmig waren und ebenso war sämtlicher in Pflanzen und Kohlen sowie in den Karbonaten der Kalk-, Kreide- und Dolomitgebirge enthaltene

Kohlenstoff als gasförmige Kohlensäure vorhanden. Dies ergibt aber recht bedeutende Kohlensäure- und Wasserdampfdrucke¹⁾. Nun wissen wir, daß nach einem Gesetz, das ich bereits erwähnt habe, dem sog. Henryschen Gesetz, die Gase sich in Flüssigkeiten proportional ihrem Drucke lösen, und wir haben daher alle Ursache, anzunehmen, daß unter diesen Drucken die Magmen recht bedeutende Wasser- und Kohlensäuremengen absorbiert haben müssen. Daß tatsächlich das im Innern unserer Erde befindliche flüssige Magma reichlich Wasser und Kohlensäure enthält, davon legen die vulkanischen Eruptionen bededtes Zeugnis ab. Auch die zahlreichen Flüssigkeiteinschlüsse in den Mineralien, namentlich dem Quarz der Tiefengesteine, deuten darauf hin, daß das erstarrende Magma mit Wasser durchtränkt gewesen ist.

Wir wollen jetzt unsere an Systemen aus zwei Komponenten gemachten Betrachtungen dadurch erweitern, daß wir die eine der beteiligten Komponenten als bei der betr. Temperatur merklich flüchtig voraussetzen.

Eine prinzipielle Neuerung gelangt hierdurch insofern in die Systeme, als wir in den Stand gesetzt sind, die relative Konzentration der beteiligten Stoffe in zweierlei Weise zu verändern, erstens durch Verschiebung der Temperatur und zweitens durch Verdampfung des flüchtigen Bestandteils bei konstant gehaltener Temperatur.

Aus Gründen der Anschaulichkeit wollen wir hier den prinzipiell von uns verworfenen Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wieder einführen, uns aber wohl bewußt bleiben, daß dieser Unterschied rein willkürlichen Charakter besitzt. Es ist uns vollständig freigestellt, welchen der beiden beteiligten Stoffe wir als Lösungsmittel ansehen wollen. Wir entscheiden uns für den flüchtigen Bestandteil ohne Rücksicht auf das relative Mengenverhältnis. Im Falle wäßriger Lösungen werden wir also in Übereinstimmung mit der üblichen Bezeichnungsweise das Wasser als Lösungsmittel ansehen müssen.

Abgesehen von der Möglichkeit einer isothermen Änderung der Zusammensetzung unterscheiden sich aber die Systeme mit einer flüchtigen Komponente in nichts von den uns bekannten Zweistoffsystemen. Der Unterschied liegt lediglich in der Ausdrucksweise. Statt von einer bestimmten Schmelztemperatur, die einer bestimmten Zusammensetzung entspricht, spricht man hier im allgemeinen von der Löslichkeit, d. i. also der Zusammensetzung, die einer bestimmten Temperatur entspricht. Daher ist es auch im allgemeinen üblich, daß man die Löslichkeiten

1) E. Baur, l. c. S. 77.

(am eindeutigsten ausgedrückt in Molen Gelöstes auf 100 Mole Lösungsmittel) auf die Ordinaten, die Temperaturen auf die Abszissen aufträgt. Auch wird es sich in den seltensten Fällen um vollständige Systeme handeln, d. i. solche, die sich von dem Schmelzpunkt des reinen gelösten Stoffes bis zum Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels erstrecken, doch sind auch solche Fälle untersucht worden; ich erinnere nur an den in Kap. 6 besprochenen Fall Silbernitrat-Wasser.

Weitaus die meisten Fälle von Löslichkeitsbestimmungen sind bei Atmosphärendruck ausgeführt; bei diesem ist die obere Temperaturgrenze durch den Siedepunkt der gesättigten Lösung gegeben, die untere Temperaturgrenze durch den Punkt, in dem flüssige Lösung überhaupt nicht mehr beständig ist, wo Lösungsmittel und Gelöstes gleichzeitig sich in fester Form abscheiden; dies ist aber der sog. kryohydratische Punkt, der, wie bereits erwähnt, dem eutektischen Punkt vollständig analog ist. Der kryohydratische Punkt K würde sich also in unserer jetzigen Darstellungsweise, wie in Fig. 71 angegeben, darstellen. Der Punkt A ist der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels; bei Wasser demnach 0°C . Wir sehen, daß unterhalb des kryohydratischen Punktes die Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt; oberhalb desselben mit der Temperatur zunimmt. In einiger Entfernung vom kryohydratischen Punkt ist letzteres nicht mehr notwendig der Fall; wir kennen da Fälle von zunehmender und abnehmender Löslichkeit bei steigender Temperatur¹⁾, doch ist ersteres, wenn Bildung von Verbindungen ausgeschlossen ist, bei weitem das häufigere.

Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff ist aber durchaus nichts Seltenes; im Falle wäßriger Lösungen, mit denen wir uns zunächst ausschließlich befassen wollen, werden solche Verbindungen als Hydrate bezeichnet. Manche Stoffe bilden sogar eine recht große Anzahl von Hydraten. So kennt man deren, um nur einige Beispiele zu nennen, beim CaCl_2 und Fe_2Cl_6 je vier, beim MgCl_2 fünf, beim NaOH sogar sechs. Diese Verbindungen können nun ganz analog wie diejenigen nicht flüchtiger Komponenten unzersetzt schmelzen oder aber sich unterhalb ihres Schmelzpunktes in Wasser und Anhydrit oder ein niederes Hydrat zersetzen.

Ein Beispiel für den ersteren Fall hatten wir bereits kennen gelernt. Ich zeigte Ihnen, daß wir imstande sind, das Thiosulfat, das einer Verbindung von der Formel $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht, unzersetzt zu schmelzen. Würden wir das Gleiche mit dem Glaubersalz versuchen,

1) Siehe hierüber das eingangs zitierte Werk von Rothmund, S. 36 ff.

das die Formel $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ besitzt, so würde uns dies nicht gelingen. Zwar verflüssigt sich dasselbe bei 32° , gleichzeitig aber scheidet sich ein neues Salz, das Anhydrit, ab. Das Glaubersalz zersetzt sich also bei 32° unter Wasserabgabe, bevor sein Schmelzpunkt erreicht ist.

Der Schmelzpunkt eines Hydrats stellt sich genau so wie der jeder anderen Verbindung als ein Maximum unter den angrenzenden Schmelzpunkten dar, mit anderen Worten, da, wo die Lösung die Zusammensetzung eines Hydrats hat, geht die Löslichkeitskurve durch

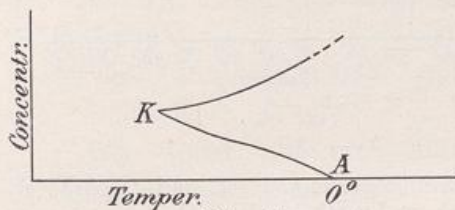


Fig. 71.

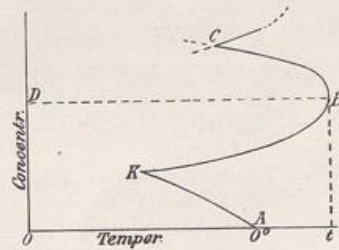


Fig. 72.

ein Temperaturmaximum. Fig. 72. Die Temperatur t ist also der Schmelzpunkt des Hydrats, das auf 100 Mole Wasser D Mole Anhydrit enthält. Zwischen dem Schmelzpunkt des reinen Hydrats B und demjenigen des Anhydrits oder des nächst wasserärmeren Hydrats liegt ein Temperaturminimum, ein eutektischer Punkt, der der Schnittpunkt zwischen den Löslichkeitskurven der beiden Verbindungen ist. Liegt dieser Schnittpunkt wie in Fig. 73 unter dem Schmelzpunkt, so wird letzterer labil und nur unter Umständen durch Überschreitung realisierbar, wie dies die punktierte Linie SBC andeutet.

Die Vorgänge, die bei solchen Systemen bei isobarer und isothermer Änderung sich abspielen können, wollen wir an zwei konkreten Fällen besprechen:

Fig. 74 gibt die Löslichkeitsverhältnisse des Natriumsulfats wieder. Das Natriumsulfat bildet, wie oben erwähnt, ein Hydrat mit 10 Molekülen Wasser, das sog. Glaubersalz. Der Punkt K ist der kryohydratische Punkt, wo Eis und Glaubersalz neben der gesättigten Lösung beständig sind. Die Linie KC ist die Löslichkeitslinie des Glaubersalzes, die Linie DE diejenige des Anhydrits. Die punktierten Teile dieser beiden Kurven bedeuten labile, durch Überschreitung realisierbare Zustände. Denken wir uns nun eine Lösung, deren Zusammensetzung dem Punkt t entspricht. Wir wollen dieselbe bei konstant gehaltenem Druck abkühlen; im Punkte c schneiden wir dann die Lösungslinie

des Glaubersalzes, es fällt festes Glaubersalz aus. Temperatur und Zusammensetzung ändern sich längs der Linie cK und im Punkte K kristallisiert bei konstanter Temperatur Eis und Glaubersalz in konstantem Verhältnis, bis alles fest ist. Wir sehen hier genau das gleiche

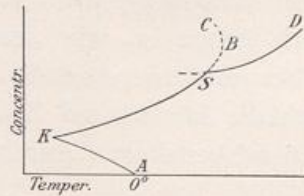


Fig. 73.

Erklärung zu Fig. 74.
 K = Kryohydratischer Punkt.
 Eis + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + Lösung.

KC = Löslichkeitskurve von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

DE = Löslichkeitskurve von Na_2SO_4 . — Schnittpunkt von KC und DE = Zersetzungspunkt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

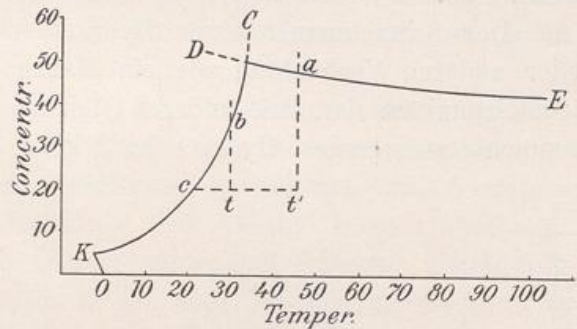


Fig. 74.

Verhalten wie bei den früher betrachteten binären Schmelzen. Wenn wir bei den Temperaturen t und t' dieselbe Lösung durch Wegpumpen des sich bildenden Wasserdampfes isotherm verdampfen, so wird dagegen folgendes eintreten: Wenn bei der Temperatur t' die Zusammen-

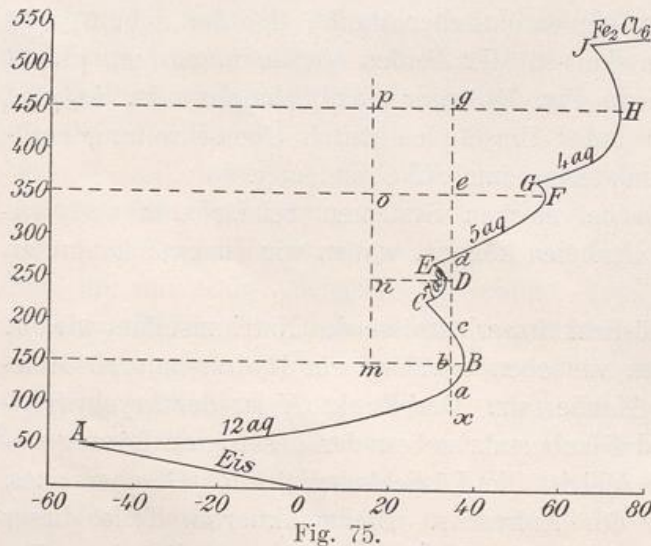


Fig. 75.

A = Kryohydr. Punkt: Eis + $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + Lösung.
 ABC = Löslichkeitskurve des $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
 B = echter Schmelzp. des $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
 CE = Löslichkeitskurve des $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 D = echter Schmelzp. des $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 EFG = Löslichkeitskurve des $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
 F = echter Schmelzp. des $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
 GHI = Löslichkeitskurve des $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
 H = echter Schmelzp. des $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
 IK = Teil der Löslichkeitskurve Fe_2Cl_6 .

setzung Punkt a erreicht hat, so fällt bei weiterer Verdampfung Anhydrit aus, bis alles Wasser entfernt ist. Bei der Temperatur t wird sich beim isothermen Verdampfen im Punkte b Glaubersalz abscheiden, bis

schließlich reines Glaubersalz übrig ist. Dieses Glaubersalz besitzt aber gleichfalls einen bestimmten Dampfdruck, es wird sich daher bei weiterer Verdampfung zersetzen unter Bildung von Anhydrit.

Einigermaßen verwickelte Verhältnisse können bei der isothermen Verdampfung in Fällen mit mehreren echten Schmelzpunkten auftreten. Fig. 75 stellt die Löslichkeitskurve des Eisenchlorids dar, welches vier Hydrate bildet, von denen jedes einen echten Schmelzpunkt besitzt. Die Bedeutung der Punkte ist ohne weiteres klar: *A* ist der kryohydratische Punkt, Eis-Hydrat $12aq$, *B* ist der echte Schmelzpunkt dieses Hydrats, *C* der eutektische Punkt der Hydrate 12 und $7aq$, *D* der Schmelzpunkt des letzteren, *E* der eutektische Punkt der Hydrate 7 und $5aq$, *F* der Schmelzpunkt des letzteren, *G* wieder ein eutektischer Punkt, *H* Schmelzpunkt des Tetrahydrats und *I* eutektischer Punkt zwischen diesem und dem Anhydrit.

Wir wollen nun eine Lösung, die die Zusammensetzung des Punktes *x* besitzt, isotherm verdampfen. Sie ändert sich demnach längs der Linie *xg*. Im Punkte *a* beginnt die Ausscheidung von Salz und zwar scheidet sich das Hydrat $12aq$ aus. Haben wir den Punkt *b* erreicht, so liegt sämtliches Eisenchlorid und Wasser in Form von festem Eisenchloriddodekahydrat vor. Wird dieses Dodekahydrat nun weiter isotherm entwässert, so beginnt es von neuem sich zu verflüssigen. Längs der Linie *bc* stehen Lösungen, die weniger Wasser enthalten als dem Dodekahydrat entspricht (also weniger als 12 Moleküle H_2O auf 1 Molekül Fe_2Cl_6) mit festem Dodekahydrat als Bodenkörper im Gleichgewicht. Ist der Punkt *c* erreicht, so ist alles wieder flüssig; dieser flüssige Zustand hält bei fortgesetzter isothermer Wasserentziehung an, bis der Punkt *d* erreicht ist und hier kristallisiert jetzt aus der Lösung Pentahydrat und im Punkt *e* ist alles als Pentahydrat erstarrt. Von nun ab bleibt alles fest, das Pentahydrat wird sich bei weiterer Entwässerung zu Tetrahydrat und dieses schließlich zu Anhydrit zersetzen. Wir sehen hier also die anfänglich eigentümlich erscheinende Tatsache, daß bei isothermer Entwässerung ein fester Stoff sich wieder verflüssigt.

Die Zersetzung von Hydraten.

Wenn wir ein Hydrat isotherm entwässern, so muß, solange dieses noch nicht vollständig zersetzt ist, der Druck unverändert bleiben. Das ist eine Tatsache, die sich ohne weiteres aus der Phasen-

regel ergibt. Ein solches sich zersetzendes Hydrat stellt ja ein System aus zwei Komponenten und drei Phasen dar, zwei festen (dem sich zersetzenden und dem entstehenden Hydrat) und einer Dampfphase. Bleiben wir bei unserem Beispiel des Eisenchlorids und nehmen wir die Entwässerung bei einer Temperatur t vor. Wir gehen von reinem Dodekahydrat aus (Punkt m). Der Druck bleibt konstant (p), während sich das Dodekahydrat allmählich zum Heptahydrat zersetzt. Im Augenblick, wo alles Dodekahydrat in Heptahydrat verwandelt ist (Punkt n), sinkt der Druck auf p' ; er bleibt nun bei weiterer Entwässerung wieder dauernd konstant, während sich das Heptahydrat zum Pentahydrat zersetzt. Im Punkte o haben wir reines Pentahydrat, der Druck sinkt plötzlich auf den Dampfdruck des letzteren p'' und bleibt nun wiederum konstant bis q , wo er plötzlich auf den Dampfdruckwert des Tetra-

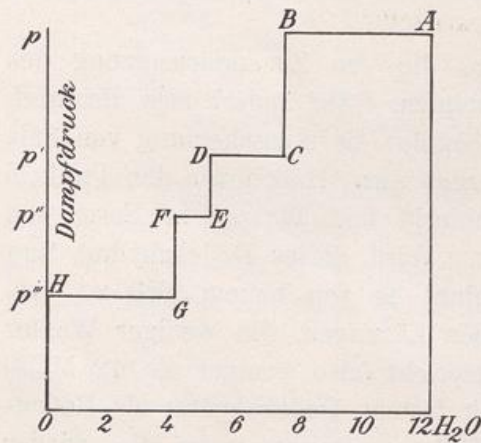


Fig. 76.

hydrats p''' herabsinkt und dieser bleibt, während sich das Tetrahydrat zum Anhydrit zersetzt, abermals unverändert, um in dem Augen-

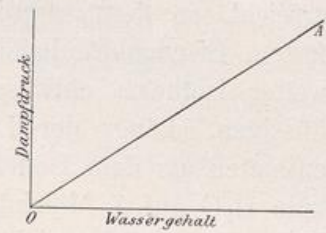


Fig. 77.

blicke, wo das letzte Tetrahydrat verschwindet, den Wert Null anzunehmen. Tragen wir in Fig. 76 nach oben die Dampfdrucke von rechts nach links die Zusammensetzung in Molen Wasser auf ein Mol Salz auf, so erhalten wir also für die isotherme Entwässerung von Hydraten die treppenförmige Linie $ABCDEF GHO$. Der Dampfdruck ändert sich sprunghaft beim Übergang eines Hydrats in das andere.

Diese sprunghafte Änderung wird nicht eintreten, wenn der feste Stoff imstande ist, Wasser nicht in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen, sondern innerhalb eines bestimmten Intervalles in kontinuierlich wechselnden Verhältnissen zu binden. Hier handelt es sich ja dann nach unserer Definition um eine Lösung und zwar um eine feste Lösung von Wasser und Salz.

Einen solchen Fall stellen die Zeolithe dar¹⁾. Die Zeolithe sind kristallisierte wasserhaltige Silikate, die jedoch das Wasser nicht in stöchiometrischem Verhältnis gebunden enthalten. Wir können die Zeolithe bekanntlich systematisch entwässern, ohne daß sie ihre Kristallform verändern oder sich trüben. Sie bilden während des ganzen allmählichen Entwässerungsprozesses nur eine Phase. Infolgedessen hat das System zwei Freiheiten. Der Druck kann bei konstant gehaltener Temperatur sich beliebig ändern und ist erst definiert, wenn die Zusammensetzung der festen Phase bestimmt ist. Die isotherme Entwässerung der Zeolithe würde also in einem Diagramm wie Figur 76 durch eine kontinuierliche nach Null abfallende Linie dargestellt werden, und zwar müßte diese Linie, wenn die Giltigkeit des Henryschen Gesetzes vorausgesetzt wird, eine Gerade sein (Fig. 77).

Bildung fester Lösungen von kristallisierten Salzen und Wasser dürfte keineswegs ein allzu seltener Fall sein. In neuester Zeit haben Allen u. Clement²⁾ nachgewiesen, daß im Tremolit das Wasser die gleiche Rolle spielt wie in den Zeolithen. Auch andere Amphibole, so Kupfferit, Aktinolit, Glaukophan und andere, enthalten nach diesen Untersuchungen Wassermengen von 1—3 Proz., die zweifellos als gelöstes Wasser anzusehen sind. Immerhin dürfte in den meisten Fällen die Mischbarkeit nur relativ gering sein. Eine so weitgehende Mischbarkeit, wie bei den Zeolithen, steht wohl bisher ziemlich einzelt da.

Die zahlreichen Fälle, wo amorphe Stoffe Wasser in größerer Menge aufnehmen, die Quellungserscheinungen, dürfen wir natürlich nach den von uns gegebenen Definitionen des amorphen Zustandes hier nicht hineinrechnen. Auf die Vorgänge bei der Entwässerung von Gallerten, z. B. der Kieselsäuregallerte und Tonerdegallerte werden wir im Kapitel 12 eingehend zurückkommen.

Dreistoffsysteme.

Sind zwei Stoffe in Wasser gelöst, so können wir natürlich auch dieses System wie jedes beliebige aus drei Komponenten bestehende behandeln. Solche ternäre Systeme haben wir ja im vorangegangenen Kapitel kennen gelernt.

1) Friedel, Bull. Soc. chim. 22 (1899), S. 86 und Bodländer, N. Jahrb. f. Min., Beil., Bd. 12, 52 (1899).

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 68, 317 (1910). Siehe auch Löwenstein, Zeitschrift f. anorg. Chem. 63, 69 (1908).

Für das Studium wäßriger Lösungen empfiehlt sich jedoch mehr eine andere Darstellungsweise, aus der gerade die Änderungen bei isothermer Verdampfung leicht zu ersehen sind.

Das isotherme Diagramm.

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem (Fig. 78) tragen wir die in einer bestimmten Menge Lösungsmittel (in unserem speziellen Fall Wasser) bei einer bestimmten Temperatur t gelöste Menge der einen Komponente A auf der Ordinate, die der anderen B auf der

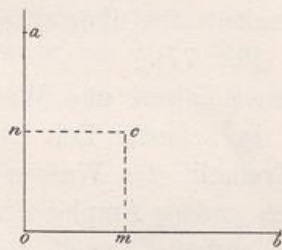


Fig. 78.



Fig. 79.

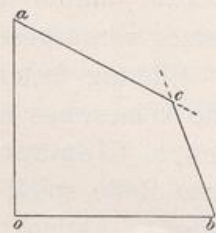


Fig. 80.

Abszisse ab (ausgedrückt in Molen auf 100 Mole Wasser). Die Punkte a und b würden dann an A bzw. B gesättigte Lösungen darstellen. Lösungen, die gleichzeitig A und B enthalten, werden durch einen beliebigen Punkt im Innern des von den Koordinaten eingeschlossenen Feldes gegeben sein. So stellt z. B. der Punkt c eine Lösung dar, die n Mole des Stoffes A und m Mole des Stoffes B in 100 Molen Wasser gelöst enthält.

Setzen wir zu der gesättigten Lösung eines Stoffes A in Wasser einen anderen Stoff B hinzu, so kann dreierlei eintreten: entweder die Löslichkeit wird durch diesen Zusatz nicht geändert, dann wird auch, wie leicht thermodynamisch zu beweisen ist, die Löslichkeit von B durch einen Zusatz von A nicht geändert. Dieser Fall wird im allgemeinen bei relativ schwer löslichen Stoffen eintreten.

Bei stärkeren Konzentrationen der Zusätze wird fast stets ein Einfluß zu beobachten sein und zwar wird die Löslichkeit erhöht oder erniedrigt werden können. Unter allen Umständen tritt zunächst eine Erniedrigung ein, wenn es sich um die Lösung von Elektrolyten handelt, die ein Ion gemeinsam haben, also z. B. Kaliumsulfat und Kaliumchlorid oder Natriumchlorid und Magnesiumchlorid. In diesem Fall geht die Notwendigkeit einer Erniedrigung aus dem Massenwirkungs-

gesetz ohne weiteres hervor¹⁾. Diese Forderung des Massenwirkungsgesetzes ist jedoch nur so lange gültig als der eine der beiden Stoffe in geringer Konzentration vorhanden ist; liegen beide gelösten Stoffe in relativ hohen Konzentrationen vor, so kann infolge von Komplexbildung die Forderung des Massenwirkungsgesetzes nicht mehr erfüllt sein, und es kann dann unter Umständen in der gemeinsamen Lösung jeder der beiden Stoffe löslicher sein als für sich allein.

Entsprechend diesen drei Möglichkeiten werden wir drei Typen von Systemen haben, die uns die Sättigungsverhältnisse bei Gegenwart von zwei Stoffen in der Lösung darstellen (Fig. 79—81). Die Linie ac deutet Sättigung an A an bei wachsenden Mengen des Stoffes B in der Lösung. Die Linie bc Sättigung an B bei wachsenden Mengen

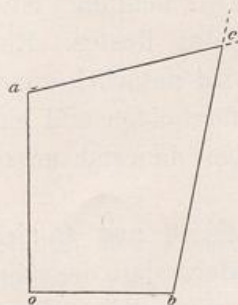


Fig. 81.

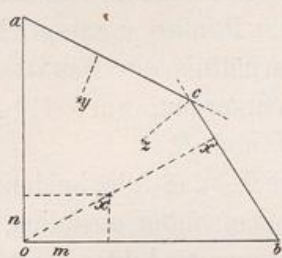


Fig. 82.

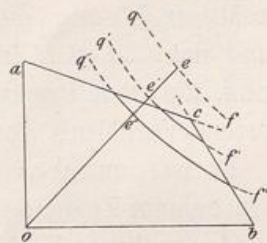


Fig. 83.

von A , der Punkt c gleichzeitige Sättigung an A und B ; er ist, wie leicht einzusehen, ein Punkt mit 2 Freiheiten: (3 Phasen, 1 flüssige, 2 feste, bei 3 Bestandteilen). Über diese beiden Freiheiten (Druck und Temperatur) ist jedoch verfügt, so daß der Punkt nunmehr als invariant zu betrachten ist.

Im Innern des Vierecks $oacb$ liegende Punkte entsprechen ungesättigten, außerhalb desselben liegende übersättigten Lösungen.

Betrachten wir nun eine Lösung, in der auf 100 Mole Wasser n Mole A und m Mole B enthalten sind (Fig. 82). Die Zusammensetzung einer solchen Lösung ist durch den Punkt x ausgedrückt, diese ist, wie man sieht, an beiden Stoffen ungesättigt. Wenn wir jetzt dieser Lösung isotherm Wasser entziehen, so muß sich der Punkt x in der Richtung auf die gebrochene Linie bca hinbewegen, und zwar muß das Verhältnis A und B dabei immer unverändert bleiben. Wie man leicht einsieht, muß sich also der Punkt x auf einer geraden

1) Es sei hier wegen Einzelheiten verwiesen auf das eingangs zitierte Werk von Rothmund, Kap. 9, S. 138 ff., sowie speziell Kap. 10, S. 167 ff.

Linie bewegen, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht, Im Augenblicke, wo die Linie oxx' den Punkt x' erreicht, d. i. die Lösungslinie von B schneidet, beginnt, falls Übersättigungen vermieden werden, der Stoff B sich auszuschcheiden. Dadurch verarmt naturgemäß die Lösung an B , das Verhältnis von A zu B verschiebt sich zu gunsten von A und die Löslichkeit ändert sich längs der Linie bc , bis der Punkt c erreicht ist. In diesem Augenblicke ist die Lösung an beiden Stoffen gesättigt und es fallen bei weiterer Entwässerung nebeneinander A und B in dem Verhältnis aus, in dem sie im Punkte c enthalten sind, bis sämtliches Wasser entfernt ist. Man sieht, daß hier bei der isothermen Einengung einer Lösung von zwei Komponenten in Wasser ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei der Erstarrung einer zweikomponentigen Schmelze: anfängliche Ausscheidung eines einzelnen Stoffes und dann Zusammenkristallisieren des Restes. Eine ungesättigte Lösung, die dem Punkte y entspricht, wird natürlich zuerst A und dann $A + B$ im Verhältnis des Punktes c abscheiden und eine Lösung, die dem Punkt z entspricht, nur $A + B$ bei dauernd unverändertem Verhältnis von A und B .

Es ist nun aber möglich, daß die beiden Stoffe A und B nicht nur in reinem Zustande nebeneinander ausfallen, sondern daß dieselben eine oder mehrere Verbindungen zu bilden imstande sind. Wir nehmen der Einfachheit halber nur die Existenz einer einzigen Verbindung an, die aus je einem Mol der beiden Stoffe A und B bestehen möge, deren Zusammensetzung also durch die Mittellinie oe (Fig. 83) gegeben ist. Die Löslichkeit dieses Doppelsalzes kann nun bei der betreffenden Temperatur größer sein als diejenige der Summe der Einzelkomponenten A und B , also etwa durch den Punkt e der Mittellinie gegeben sein. Durch einen Überschuß von A in der Lösung wird diese Löslichkeit längs der Linie eq , durch einen Überschuß von B längs der Linie ef verschoben, bleibt aber immer größer als die der Einzelkomponenten. In diesem Falle wird unter allen Umständen bei der gegebenen Temperatur das Doppelsalz in Berührung mit Wasser gegenüber den Einzelkomponenten labil sein, es muß beim Auflösen in Wasser in dieselben zerfallen. Eine zweite Möglichkeit ist die, daß zwar die Löslichkeit in reinem Wasser größer ist als diejenige der beiden Einzelkomponenten, bei Gegenwart von einem Überschuß einer der beiden Einzelkomponenten aber geringer wird, Linie $q'ef'$. Dann wird das Doppelsalz in reinem Wasser in die Komponenten zerfallen, nicht aber, wenn ein entsprechender Überschuß des Stoffes A in der Lösung enthalten ist. Schließlich kann natürlich auch die Löslichkeit des Doppel-

armen, ihre Zusammensetzung sich längs der Linie id ändern und im Punkte d wird ein Gemisch von Doppelsalz und dem Stoff B sich bei konstant zusammengesetzter Lösung abscheiden.

Hat schließlich die Lösung die Zusammensetzung x'' , so kristallisiert zuerst im Punkte k der reine Stoff B , dann im Punkte d ein Gemisch von B und Doppelsalz.

II. Das Doppelsalz ist in Berührung mit seiner reinen Lösung stabil (Fig. 85):

Die Lösung habe zunächst die Zusammensetzung x , d. h. sie enthält A und B im gleichen Verhältnis wie das Doppelsalz. Dann wird sich bei der isothermen Verdampfung im Punkte f reines Doppelsalz ausscheiden. Aus einer Lösung von der Zusammensetzung x' kristallisiert zuerst Doppelsalz, dann im Punkte d Doppelsalz neben reinem Stoff B in inniger Mischung.

Aus einer Lösung x'' kristallisiert zuerst Doppelsalz, dann im Punkte c Doppelsalz neben dem reinen Stoff A und aus Lösungen x''' und x'''' schließlich zuerst die reinen Stoffe B bzw. A und in den Punkten d bzw. c innige Mischungen von B bzw. A mit Doppelsalz.

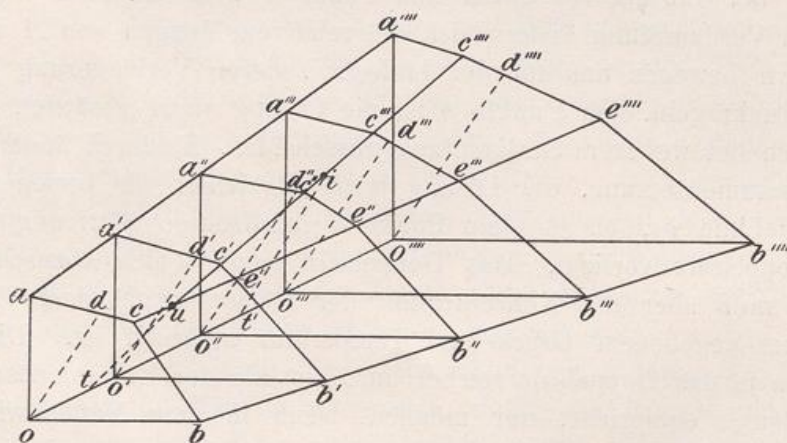


Fig. 86.

Die drei besprochenen Möglichkeiten, daß nämlich Doppelsalz überhaupt nicht in Berührung mit einer Lösung stabil ist, daß es mit derselben nur bei Überschuß der einen Komponente und schließlich, daß es mit seiner reinen Lösung stabil ist, können natürlich bei verschiedenen Temperaturen für das gleiche Stoffpaar auftreten.

Denken wir uns für eine größere Reihe von Temperaturen die Isothermen aufgestellt, aus Pappe ausgeschnitten und auf eine Temperaturachse aufgereiht, so erhalten wir ein Modell im Raume, wie es

Fig. 86 darstellt, welches uns nun erlaubt, das Verhalten von Dreistoffsystemen mit einer flüchtigen Komponente, entweder bei konstant gehaltener Temperatur und wechselnder Konzentration, oder bei konstant gehaltener Gesamtkonzentration und veränderlicher Temperatur zu erörtern.

Die punktierte Linie $od, o'd'$ usw. deutet die Zusammensetzung des Doppelsalzes an. Im Punkte u , also bei der Temperatur t , wird eben die Verbindung überhaupt stabil. Wir nennen t die Umwandlungstemperatur. Unterhalb derselben muß die Verbindung in Berührung mit Wasser unter allen Umständen in die Komponenten zerfallen. Die zum Punkt i der Linie uc''' gehörige Temperatur t' ist diejenige, wo die Verbindung bei Gegenwart einer Lösung von der gleichen Zusammensetzung eben stabil wird, wo sich also die Verbindung unzersetzt lösen kann, das Temperaturintervall tt' nennen wir das Umwandlungsintervall. Die Fläche $caa''''c''''u$ ist das Existenzgebiet des Stoffes A , die Fläche $uc''''e''''u$ diejenige der Verbindung und $bb''''e''''uc$ die Existenzfläche des reinen Stoffes B .

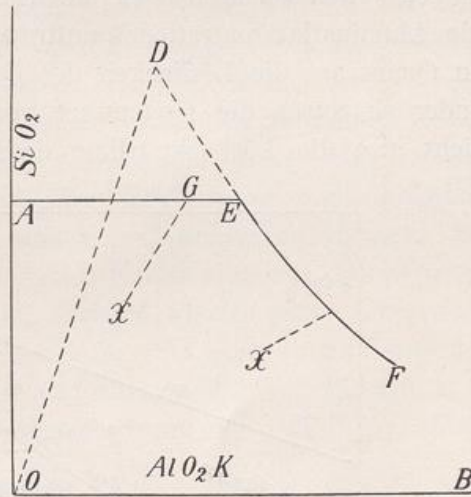


Fig. 87.

- A = Löslichkeit des reinen SiO_2 .
- AE = Löslichkeit der Kieselsäure bei wachsenden Mengen von AlO_3K .
- EF = Löslichkeit des Feldspats bei wechselnden Mengen von Kalialuminat und Kieselsäure.
- DO entspricht der Zusammensetzung des Feldspats.

Das granitische Magma.

In interessanter Weise sind die soeben ausgeführten Betrachtungen von E. Baur¹⁾ auf die Abscheidung von Gesteinen aus wasserhaltigen Magmen angewendet worden.

Baur untersucht wasserhaltige Schmelzen von SiO_2 und Alkalialuminat. Diese beiden Komponenten können in verschiedenen Verhältnissen Verbindungen bilden und zwar das Kalialuminat: den Orthoklas $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$, den Leuzit $\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlK}$ und den Kalinephelin SiO_4AlK ; das Natriumaluminat: den Albit und den Nephelin.

1) Kosmographie S. 77. Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 567.

Wir ziehen zunächst nur die wichtigsten Verbindungen, die Feldspate, in Betracht.

In dem Diagramm Fig. 87, das für eine hohe Temperatur t gelten möge, wollen wir nach oben die Kieselsäurekonzentrationen, nach rechts die Aluminatkonzentrationen auftragen. Der Punkt A deute Sättigung an Quarz an; die Löslichkeit des Quarzes nimmt Baur als wenig veränderlich durch die Gegenwart von Kalialuminat in der Lösung an, zieht also die Löslichkeitslinie desselben parallel zur Abszisse (AE).

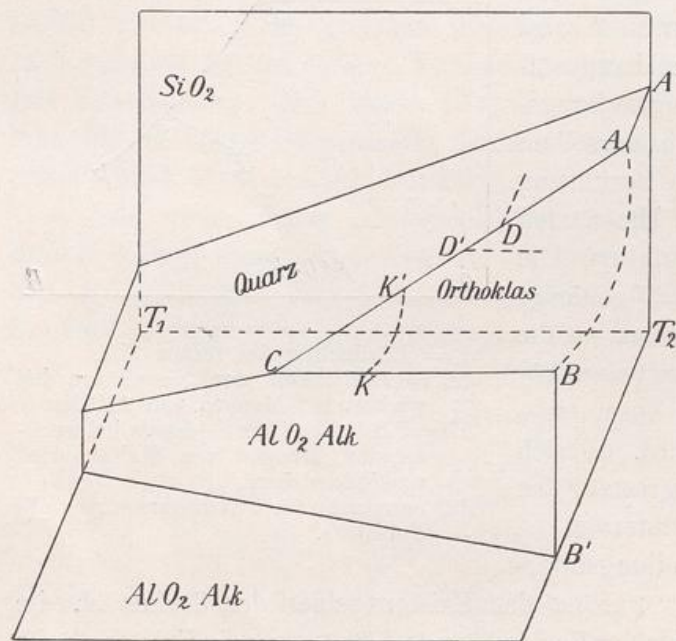


Fig. 88.

Die Löslichkeitslinie des Feldspates werde durch die Linie DEF dargestellt. Die Zusammensetzung des

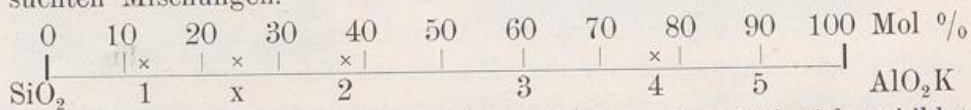
Feldspates wird durch die Linie OD dargestellt. (Das Verhältnis von Kieselsäure zu Aluminat im Feldspat ist gleich 3:1.) Wie man sieht, ist hiernach der reine

Feldspat neben Wasser unbeständig, er wird sich zersetzen müssen. Beständig ist er dagegen bei einer Zusammensetzung der Lösung,

die einen Überschuß an der Komponente B , d. i. Kalialuminat, hat. Es sei nun z. B. eine Lösung durch den Punkt X gegeben. Unterziehen wir dieselbe einer isothermen Einengung, so trifft sie im Punkt G die Lösungslinie des Quarzes, es wird sich Quarz ausscheiden müssen, bis die Zusammensetzung den Punkt E erreicht hat; in diesem Punkt beginnt die Abscheidung von Feldspat, der quarzreicher ist, als dem Punkt E entspricht. Es muß daher, während Feldspat kristallisiert, der zuerst abgeschiedene Quarz sich wieder auflösen. Ist er schließlich vollständig aufgezehrt, so kristallisiert nur noch Feldspat längs der Linie EF , während das Magma ständig basischer wird. Ist dagegen eine Lösung von der Zusammensetzung X' gegeben, so wird sich nur Feldspat abscheiden.

Da bei tieferen Temperaturen Feldspat gegen Wasser unbeständig ist und sich unter Quarzbildung kaolinisiert, so schließt Baur, daß das Beständigkeitsgebiet des Feldspates mit steigender Temperatur wachsen, bei tiefen Temperaturen dagegen vollständig verschwinden muß.

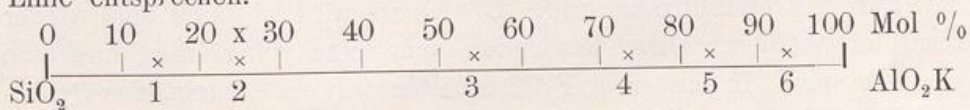
Gehen wir daher zum räumlichen Modell über (Fig. 88), so muß dasselbe eine analoge Form erhalten wie das soeben betrachtete Modell (Fig. 86). Das Feldspatgebiet wird durch eine nach tiefen Temperaturen hin spitzig verlaufende Fläche dargestellt. Nach oben hin könnte dieses Feld eventuell durch das Leucitfeld, nach unten durch das Kaliumnephelinfeld begrenzt sein, doch ist hierüber Sicheres nicht bekannt. Um nun einiges über die Grenzen des Feldspatfeldes zu erfahren, hat Baur Mischungen von Kieselsäure und Kaliumaluminat mit Wasser bei 520° in einer Stahlbombe erhitzt. Tragen wir auf einer Linie nach rechts die Mole AlO_2K nach links die Mole SiO_2 auf, so gibt uns der Punkt x die Zusammensetzung des Orthoklases an; die Punkte 1, 2, 3, 4 und 5 entsprechen den Zusammensetzungen der von Baur untersuchten Mischungen.



Mikroskopisch konnte nun festgestellt werden, daß sich gebildet hatten:

- In 1 Quarz neben einem nicht identifizierbaren kristallinen Stoff.
- In 2 Quarz neben Orthoklas.
- In 3 Quarz und vorherrschend Orthoklas.
- In 4 Orthoklas (neben amorpher Basis).
- In 5 Orthoklas (neben amorpher Basis und Kristallen, die mit Salzsäure gelatinierten).

Für Natriumaluminatschmelzen ergab sich bei Zusammensetzungen der Schmelze, die den Punkten 1, 2, 3, 4, 5 und 6 der nachstehenden Linie entsprechen.



- In 1 Quarz.
- In 2 Quarz.
- In 3 Quarz (teilweise Tridymit), Albit (zwillingslamelliert).
- In 4 Albit.
- In 5 und 6 Albit neben amorpher Basis und Kristallen, die mit Salzsäure gelatinierten.

Aus diesen Messungen scheint hervorzugehen, daß der Albit sowohl als auch der Orthoklas in Berührung mit reinem Wasser bei 520° nicht beständig sind, wohl aber bei Überschuß von Alkalialuminat. Für andere Temperaturen sind leider Versuche bisher nicht angestellt worden. Leucit konnte nicht gefunden werden; es ist anzunehmen, daß sein Beständigkeitsgebiet bei noch höheren Temperaturen liegt, wenn er überhaupt gegenüber Feldspat ein Stabilitätsgebiet besitzt, was natürlich keineswegs notwendig ist. Es muß hier allerdings bemerkt werden, daß das Modell nur einen vorläufigen Charakter hat. Zur quantitativen Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse reicht das vorliegende experimentelle Material noch keineswegs aus, wohl aber ist es vorzüglich geeignet zur Erläuterung der verschiedenen Möglichkeiten.

Wir können aus dem Modell von Baur nun folgende Schlüsse über die Ausscheidungsprodukte ziehen, die sich aus einem wäßrigen Magma von Quarz und Aluminat ergeben müssen.

Denken wir uns zunächst den Fall, daß eine quarzreiche Lösung bei konstanter Temperatur entwässert wird, wie dies beispielsweise geschehen kann, wenn der auf dem Magma lastende Druck plötzlich aufgehoben wird, z. B. durch Spaltenöffnung, dann wird zunächst Sättigung an Quarz auftreten und Quarz sich abscheiden, bis der Punkt *D* der Fig. 88 erreicht ist. Jetzt kann Feldspat neben Quarz kristallisieren und die zwischen den Quarzen freigebliebenen Lücken ausfüllen und wir erhalten ein Gestein, das die Struktur eines Porphyrs besitzt: idiomorphe Quarzeinsprenglinge in einer Grundmasse von Quarz und Feldspat. Vollzieht sich die isotherme Erstarrung bei einer Temperatur, die innerhalb des Umwandlungsintervalles liegt, dann wird, wie leicht einzusehen, sich zunächst Quarz ausscheiden. Im Punkte *K'* der Fig. 88 tritt Feldspat auf, der reicher an Kieselsäure ist, als der Zusammensetzung des Magmas entspricht, es ändert sich daher die Zusammensetzung des letzteren längs der Linie *K'K*, indem das Magma dauernd an Kieselsäure verarmt. Der Quarz wird labil und muß wieder resorbiert werden. Diese Resorption kann eine vollständige und eine partielle sein. In letzterem Falle erhalten wir ein Gestein, das Quarz- und Feldspateinsprenglinge enthält, von denen die ersteren jedoch stark abgerundete Kanten zeigen (Fig. 89). Die Grundmasse wird von Feldspat gebildet. Bei einer langsamen intratellurischen Erstarrung dagegen, wo also Dampf nicht entweichen kann, bewegen wir uns auf einer T_1T_2 parallelen Linie. Es kann nun entweder das Magma so kieselsäurereich sein, daß das Orthoklasfeld überhaupt nicht geschnitten

wird, dann erhalten wir nur Quarz, während Aluminat in der Mutterlauge bleibt oder es kann zunächst die Zusammensetzung einem Punkt



Fig. 89.
Unten magmatisch korrodierter Quarz, oben Feldspat in holokristalliner Grundmasse. Nach Linck, Tabellen der Gesteinskunde. Jena 1909.



Fig. 90.
Granitstruktur. Hypidiomorph-körnig. Vergr. 25mal. Nach Linck, Tabelle der Gesteinskunde.

der Orthoklasfläche entsprechen, dann wird dieser zuerst entstehen und wachsen, während das Magma quarzreicher wird. Im Punkte *D'* tritt dieselbe aus dem Orthoklasfeld aus, es scheidet sich Quarz ab. Der Feldspat wird unbeständig und kann wieder resorbiert werden. Baur sieht die Reste solcher resorbierter Feldspate in dem „quartz de corrosion“¹⁾. Die Struktur solcher Gesteine würde hypidiomorph körnig sein, die bekannte Struktur der Granite (Fig. 90).

Findet schließlich durch eine Kombination von Verdampfung und Abkühlung die Erstarrung längs der Linie *AC* statt, so treten gleichzeitig Feldspat und Quarz auf und führen zu der panidiomorphen Ausbildungsform, wie sie in den Ganggesteinen den Apliten und Peg-

1) Rosenbusch, Physiographie der massigen Gesteine, II, 1, S. 40, erklärt bekanntlich diesen Quarz, der den Anschein erweckt, als sei er durch eine Art Korrosion aus dem Feldspat entstanden, durch die Annahme, es habe die Quarzbildung eingesetzt, als die Feldspatbildung noch andauerte und es handle sich hier um idiomorphe Quarze, die randlich im Feldspat liegen und von diesem nur teilweise eingehüllt werden.

matiten und besonders gleichmäßig in den Schriftgraniten vorliegt. Je nach der Geschwindigkeit des Erstarrungsvorganges wird die Korngröße variieren. Einen besonders feinkörnigen Schriftgranit zeigt Fig. 91 in 25facher Vergrößerung.

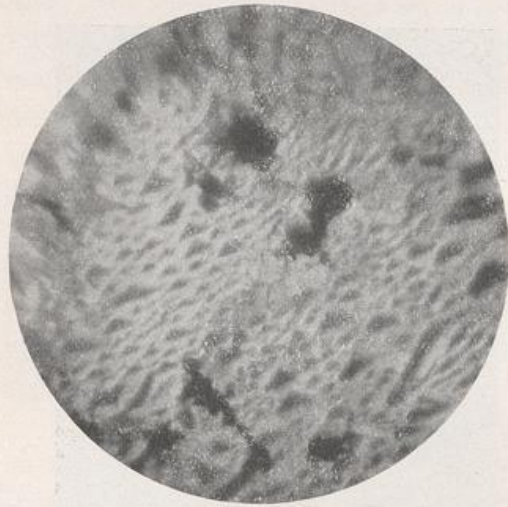


Fig. 91.
Schriftgranit. Vergr. 25mal.

Hervorzuheben ist, worauf auch Baur bereits hinweist, daß der Quarz in den Tiefengesteinen nicht deshalb letztes Ausscheidungsprodukt ist, weil er allein noch übrig, sondern weil er allein bei tiefer Temperatur beständig ist. Eine vollständige kristallinische Erschöpfung findet überhaupt nicht statt, stets bleibt basische Mutterlauge zurück, die Baur einer-

seits in der Alkalinität der Sprudelquellen und Geysire wiederzufinden meint, während sie andererseits in die Gesteinsdecke des in der Tiefe erstarrten Granitmagma eindringen und dort chemische Umwandlungen, Kontaktmetamorphosen, bewirken soll.