



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

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

**Marc, Robert**

**Jena, 1911**

a) Kryohydratischer Punkt; Schmelzpunkt von Hydraten

---

[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 Wasserdampfdrucke<sup>1)</sup>. 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  $0^{\circ} \text{C}$ . 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 Temperatur<sup>1)</sup>, 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  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  je vier, beim  $\text{MgCl}_2$  fünf, beim  $\text{NaOH}$  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  $32^\circ$ , gleichzeitig aber scheidet sich ein neues Salz, das Anhydrit, ab. Das Glaubersalz zersetzt sich also bei  $32^\circ$  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

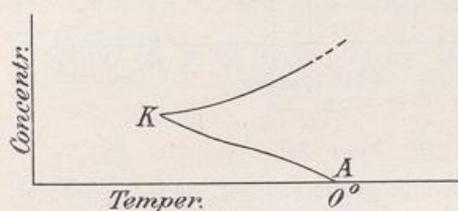


Fig. 71.

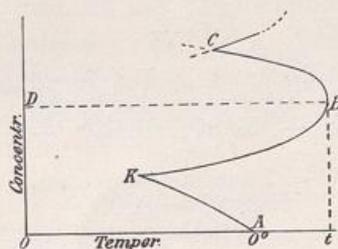


Fig. 72.

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

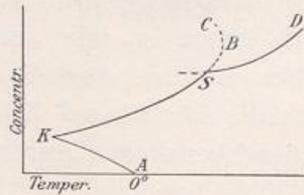


Fig. 73.

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

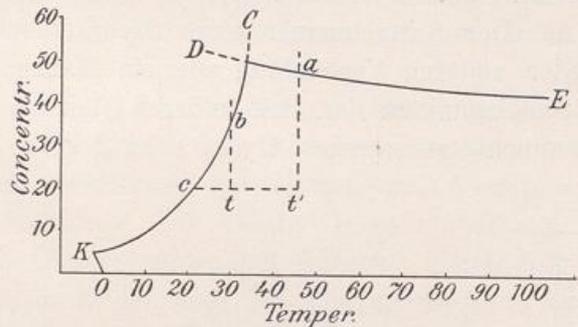


Fig. 74.

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-

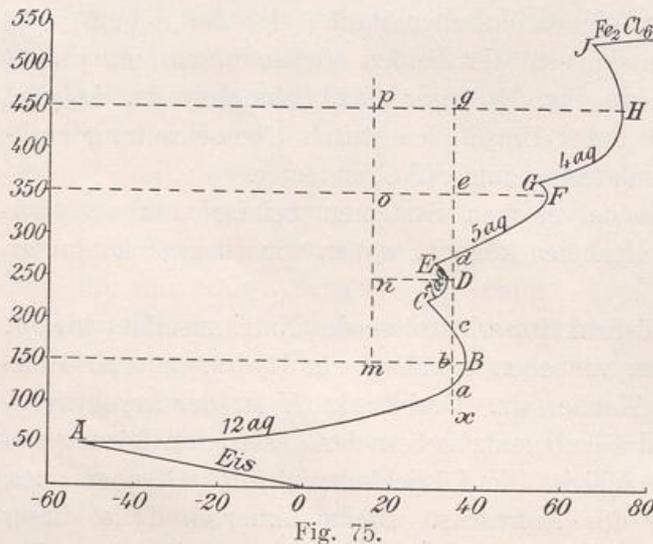


Fig. 75.

$A$  = 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  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ .

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-