



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

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

**Marc, Robert**

**Jena, 1911**

b) Die Zersetzung von Hydraten

---

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

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-

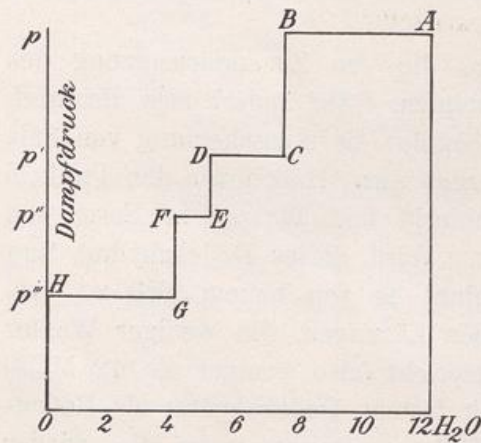


Fig. 76.

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

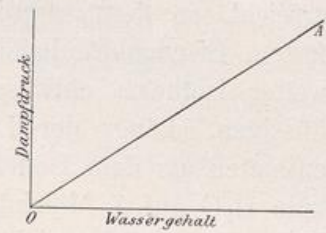


Fig. 77.

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 dar<sup>1)</sup>. 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. Clement<sup>2)</sup> 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).