



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

d) Das isotherme Diagramm

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

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

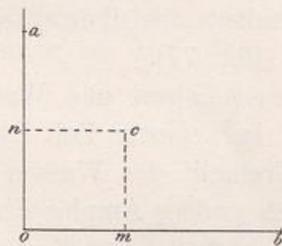


Fig. 78.



Fig. 79.

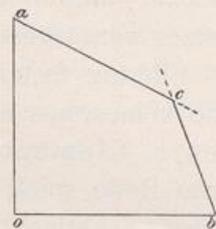


Fig. 80.

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

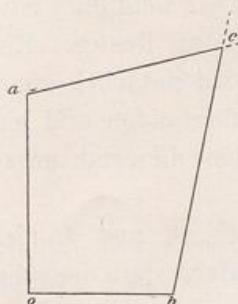


Fig. 81.

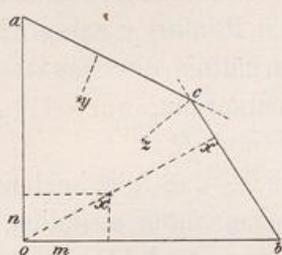


Fig. 82.

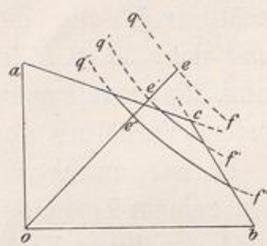


Fig. 83.

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 Augenblick 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.

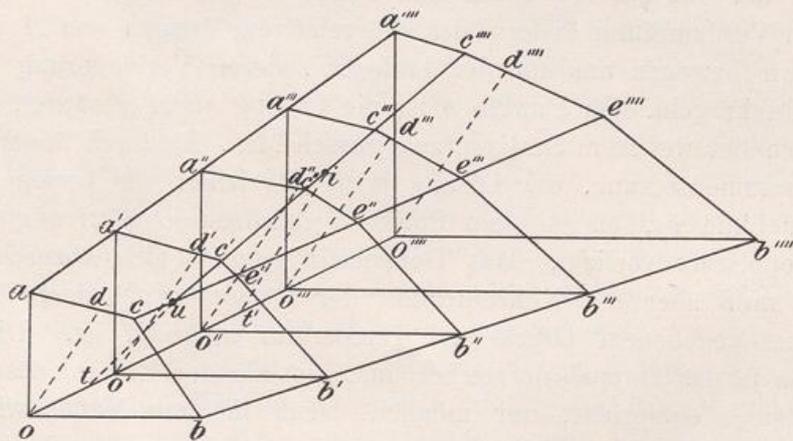


Fig. 86.

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 .

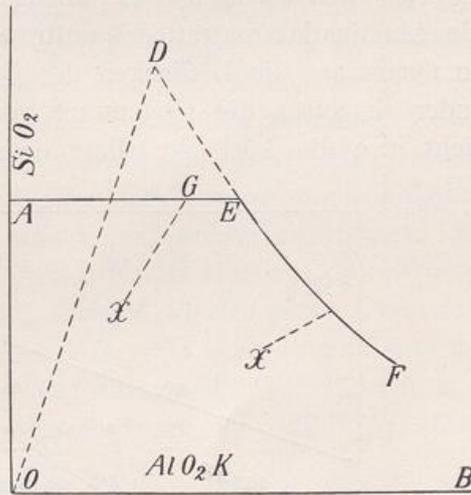


Fig. 87.

- 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 Alkali-aluminat. 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.