



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

b) Die einzelnen Zweistoffsysteme

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

kommende Magnesiumsulfat-Hexahydrat über. Eine Verbindung zwischen Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat besteht nicht, ebensowenig eine Verbindung zwischen Kaliumsulfat und Kaliumchlorid.

Es werden zunächst die Zweistoffsysteme studiert und zwar in der Art, daß die Löslichkeiten der reinen Stoffe und diejenigen Punkte, wo entweder die Lösung an beiden Stoffen zugleich oder an je einem Stoff und der betreffenden Verbindung gesättigt ist, bestimmt werden, und zwar bei 25°. Die so fixierten, für gegebenen Druck und gegebene Temperatur invarianten Punkte werden durch gerade Linien miteinander verbunden. Die geraden Linien sind, wie van't Hoff ausdrücklich hervorhebt, bis zu einem gewissen Grade willkürlich, in Wahrheit verlaufen dieselben wohl meist gekrümmt, doch ist der hierdurch bedingte Fehler zweifellos nicht sehr bedeutend.

Die einzelnen Zweistoffsysteme.

Die Verhältnisse Magnesiumchlorid-Kaliumchlorid neben Wasser sind in Fig. 93 aufgetragen. Das Magnesiumchlorid bildet bei 25° ein Hydrat mit sechs Molekülen Wasser, das eine ziemlich bedeutende Löslichkeit besitzt; das weit weniger lösliche Kaliumchlorid bildet kein Hydrat. Der Carnallit ist in Berührung mit einer Lösung gleicher Zusammensetzung unbeständig; eine gesättigte Carnallitlösung wird in ihre Komponenten zerfallen müssen. Kaliumchlorid wird sich abscheiden, Magnesiumchlorid in der Lösung verbleiben und dies sich so lange fortsetzen, bis die Zusammensetzung des Punktes *E* der Fig. 93 erreicht ist, das System also wesentlich reicher an Magnesiumchlorid ist, als der Zusammensetzung des Carnallits entspricht.

Ich projiziere Ihnen hier eine Küvette mit Wasser, in das ich in einem Drahtgeflecht einen Carnallitkristall bringe. Sie sehen die Carnallitlösung sich in Schlieren vom Kristall ablösen, die zu Boden sinken, aber noch bevor sie den Boden erreicht haben, kleine Würfel von Chlorkalium ausscheiden, die allmählich wachsen und wenn sie unten anlangen, bereits eine recht beträchtliche Größe besitzen (Fig. 94).

Die Linie, die der Zusammensetzung des Carnallits entspricht, ist die punktierte Linie *Oa* der Figur, die den Winkel *AOB* halbieren muß.

Der Carnallit ist in seinem ganzen Existenzbereich bei sämtlichen Temperaturen nur bei einem Überschuß von Magnesiumchlorid in der Lösung stabil. Unterhalb -21° und oberhalb $+167,5^{\circ}$ ist dagegen Carnallit überhaupt nicht in Berührung mit Wasser beständig. Das

Magnesiumchlorid bildet bei tieferen Temperaturen noch Hydrate mit 8 und 12, bei höheren noch solche mit 4 Molekülen Wasser. Das gesamte für alle möglichen Temperaturen bis zum Siedepunkt der einzelnen Lösungen gültige räumliche Modell des Systems Kaliumchlorid-

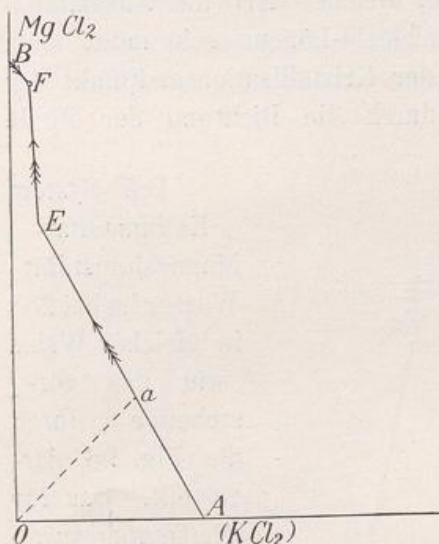


Fig. 93.



Fig. 94.

Abscheidung von Kaliumchloridwürfeln aus Carnallit bei Berührung mit Wasser.

Erklärung für Fig. 93.

- BF = Löslichkeitslinie des $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.
- FE = Löslichkeitslinie des Carnallits.
- EA = Löslichkeitslinie des $(KCl)_2$.
- Oa entspricht der Zusammensetzung des Carnallits.

Magnesiumchlorid-Wasser wird durch die Fig. 95 dargestellt, eine nähere Erläuterung derselben erscheint überflüssig¹⁾.

Uns interessiert zunächst nur der bei 25° durch dieses Modell gelegte isotherme Schnitt, der eben durch die Fig. 93 dargestellt war. Zur Fixierung der invarianten Punkte A, E, F, B dienen folgende Analysenzahlen:

Lösung gesättigt an:	Mole Gelöstes auf 1000 Mole Wasser	
	$(KCl)_2$	$MgCl_2$
A Chlorkalium	44	—
B Chlormagnesium $6H_2O$, (Bischoffit)	—	108
E Chlorkalium + Carnallit	5,5	72,5
F Chlormagnesium, $6H_2O$ + Carnallit	1	105

Aus einer Lösung, deren Zusammensetzung z. B. einem Punkt der Linie Oa entspricht, wird, wie leicht einzusehen, bei der isothermen Einengung zuerst im Punkte a Kaliumchlorid, dann im Punkte E Carnallit sich ausscheiden müssen, und da dieser reicher an Kaliumchlorid ist, als der Zusammensetzung des Punktes E entspricht, so wird

1) Über die Einzelheiten s. Findlay, Die Phasenregel, S. 178 ff. van't Hoff u. Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. (1898), 27, 75, (1899), 30, 86.

durch die Ausscheidung des Carnallits die Zusammensetzung längs der Linie EF verschoben werden müssen. Dies ist aber erst möglich, wenn das gesamte vorher ausgeschiedene ClK wieder resorbiert worden ist. Schließlich wird im Punkte F Magnesiumchlorid und Carnallit gleichzeitig kristallisieren. Ganz gleichgültig, welcher Art die Zusammensetzung einer Kaliumchlorid-Magnesiumchlorid-Lösung sein mag, stets wird bei der isothermen Eindampfung der Kristallisationsendpunkt der Punkt F sein. Dieser Tatsache soll durch die Richtung der Pfeile Ausdruck gegeben werden.

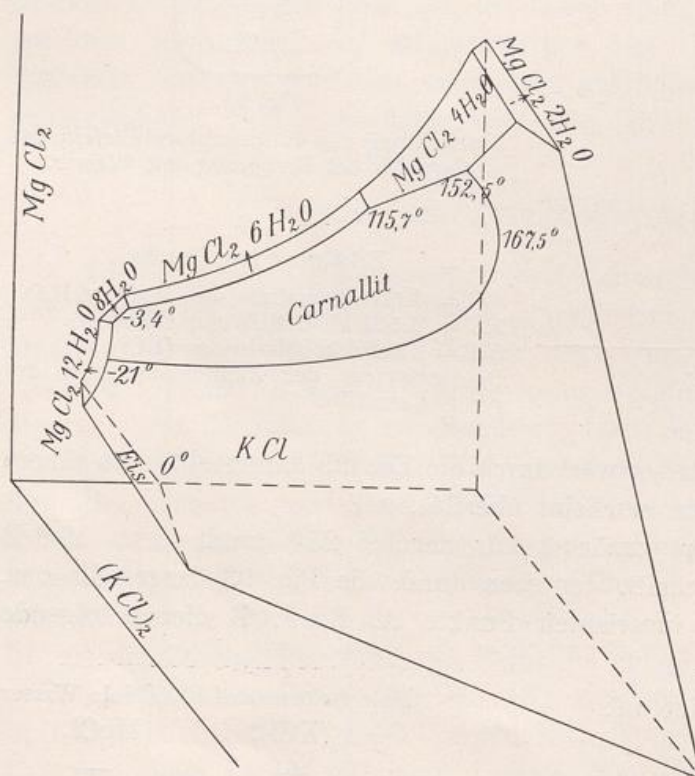


Fig. 95.

und der sog. Kaliastrakanit, ein wegen seiner hohen Bildungstemperatur in der Natur nicht vorkommendes, dem gewöhnlichen Natriumstrakanit analoges Salz von der Zusammensetzung $MgK_2(SO_4)_2, 4H_2O$.

Bei unserem 25° -Schnitt treten das Magnesiumsulfat nur als Reichardt (Heptahydrat) und als Verbindung nur der Schönit auf. Kristallisationsendpunkt ist in allen Fällen der Punkt J , in dem Schönit und Reichardt neben der Lösung beständig sind.

1) Einzelheiten siehe bei van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 75.

Das System Kaliumsulfat-Magnesiumsulfat-Wasser ist bei 25° in gleicher Weise wie das vorstehende durch die Fig. 96 dargestellt. Das für alle Temperaturen gültige räumliche Modell befindet sich in Fig. 97 wiedergegeben ¹⁾. Wir sehen, daß hier das Magnesiumsulfat in Form zweier Hydrate vorkommt und daß zwei Verbindungen existieren, der Schönit

Das System Magnesiumsulfat-Magnesiumchlorid bei 25° ist durch die Fig. 98 dargestellt. Hier existieren, wie erwähnt, Magnesiumsulfat-heptahydrat, Linie *CH*, bei höherem $MgCl_2$ -Gehalt Magnesiumsulfat-hexahydrat Linie *HG* und Magnesiumchloridhexahydrat Linie *GB*. Kristallisationsendpunkt ist in allen Fällen der Punkt *G*.

Das System Kaliumsulfat-Kaliumchlorid bei 25° schließlich findet sich in Fig. 99. Es besteht keinerlei Verbindung. Der Punkt *L*, in dem

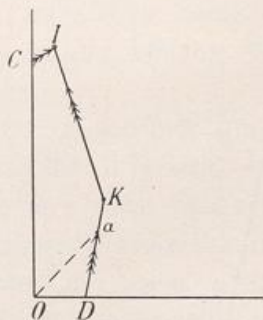


Fig. 96.

- C* = Sättigung an $MgSO_4, 7 H_2O$.
- I* = Sättigung an $MgSO_4, 7 H_2O +$ Schönit.
- K* = Sättigung an Schönit + K_2SO_4 .
- D* = Sättigung an K_2SO_4 .

die Lösung gleichzeitig an Sulfat und Chlorid gesättigt ist, ist natürlich Kristallisationsendpunkt.

Die Werte der ausgezeichneten Punkte *B*, *G*, *H*, *C*, *I*, *K*, *D*, *L*, *A* werden durch folgende Analysenzahlen gegeben:

	Mole Gelöstes auf 1000 Mole Wasser:			
	$(KCl)_2$	$MgCl_2$	$MgSO_4$	K_2SO_4
<i>A</i> Chlorkalium	44	—	—	—
<i>B</i> Bischoffit	—	108	—	—
<i>C</i> Reichardt	—	—	55	—
<i>D</i> Kaliumsulfat	—	—	—	12
<i>G</i> Bischoffit + $MgSO_4, 6 H_2O$	—	104	14	—
<i>H</i> Reichardt + $MgSO_4, 6 H_2O$	—	73	15	—
<i>I</i> Reichardt + Schönit	—	—	58,5	5,5
<i>K</i> Kaliumsulfat + Schönit	—	—	22	16
<i>L</i> Kaliumsulfat + Sylvin	42	—	—	1,5

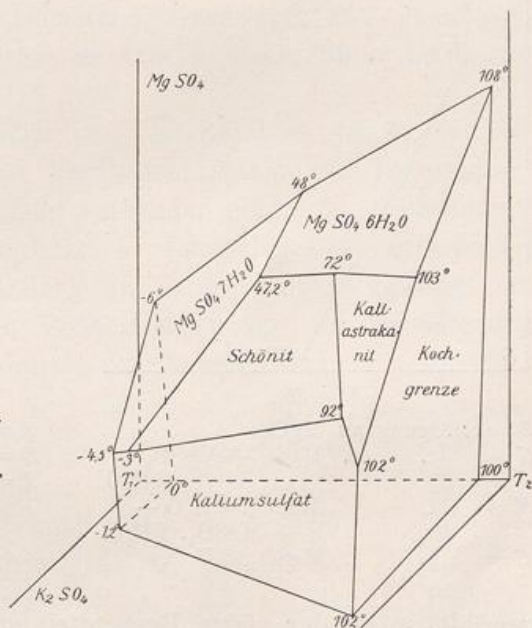


Fig. 97.

Sind alle vier Salze KCl , MgCl_2 , MgSO_4 und K_2SO_4 gleichzeitig im Wasser gelöst, so liegt ein System aus fünf Komponenten vor, von denen jedoch nur vier unabhängig sind. Denn ist die Konzentration dreier der oben angeführten Salze, sowie die Gesamtkonzentration bestimmt, so ist auch die Konzentration des vierten Salzes eindeutig festgelegt. Haben wir z. B. die Konzentrationen von KCl , MgCl_2 und MgSO_4

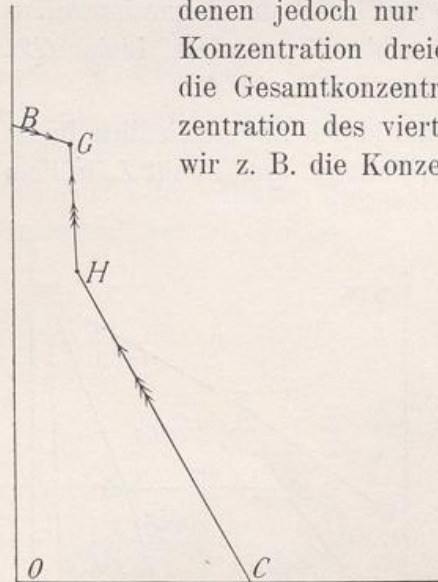


Fig. 98.

- $B =$ Sättigung an MgCl_2 .
 $G =$ „ „ $\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$.
 $H =$ „ „ $\text{MgSO}_4, 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$.
 $C =$ „ „ $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$.

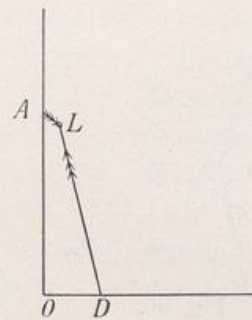
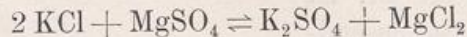


Fig. 99.

- $A =$ Sättigung an KCl .
 $D =$ „ „ K_2SO_4 .
 $L =$ „ „ $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$.

gewählt, so ist der vierte Bestandteil durch das Gleichgewicht:



seiner Art nach und seiner Konzentration nach durch das Massenwirkungsgesetz definiert¹⁾.

Wir tragen die Sättigung an jedem einzelnen der Salze auf die vier Kanten eines regelmäßigen halben Oktaeders vom gemeinsamen Oktaëderwinkel aus auf.

Gleichzeitige Sättigung an zwei Salzen wird dann durch einen

1) Prinzipiell ist es unrichtig von der Konzentration der Salze in der Lösung zu reden, denn diese sind ja in der Lösung zum größten Teil in ihre Ionen dissoziiert. Natürlich ändert das an der Tatsache, daß das System aus 4 Komponenten besteht, nichts. Ist die Konzentration, z. B. der Kalium-, Magnesium- und Chlorionen sowie die Gesamtkonzentration der Lösung (also die Konzentration des Wassers) gegeben, so ist auch mithin die Konzentration des vierten, des Sulfations, gegeben sowie die Konzentration der undissoziierten Bestandteile, da einerseits keine freien Ladungen, d. h. keine Anionen oder Kationen existieren können, zu denen nicht die entsprechenden Mengen von Kationen oder Anionen vorhanden sind und anderer-

Punkt in der Oktaëderfläche und gleichzeitige Sättigung an drei Salzen durch einen Punkt im Inneren des Oktaëders angegeben.

Statt des räumlichen Modells benutzt man die Projektion auf die untere Ebene. Wir erhalten dann ein rechtwinkeliges Koordinatenkreuz, dessen Mittelpunkt der gemeinsame Oktaëderwinkel ist (Punkt *O* der Fig. 100). Die vier oben gegebenen Zweistoffsysteme (Fig. 93, 96, 98, 99) füllen je einen Quadranten aus und bedingen die äußere Umrandung *A E F B G H C I K D L* der Figur. Die Existenzgebiete der einzelnen möglichen Salze bei gleichzeitiger Gegenwart von allen vier Stoffen in der Lösung werden also im Innern dieser Figur zu liegen kommen.

Da es sich hier um ein System aus vier Komponenten handelt, so ist dasselbe invariant, wenn (bei gegebenem Druck und Temperatur) drei feste Phasen neben der Lösung vorhanden sind. Zur Bestimmung der Existenzgebiete der einzelnen Salze werden daher diese invarianten Systeme, in denen also die Lösung an je drei Salzen gesättigt ist, synthetisch dargestellt und die Zusammensetzung der betreffenden Lösungen analysiert. Die Ergebnisse der Analyse sind die folgenden:

Punkt der Fig. 100	Sättigung an	Mole Gelöstes in 1000 Molen Wasser.		
		(KCl) ₂	MgCl ₂	MgSO ₄
M	Sylvin, K ₂ SO ₄ , Schönit	25	21	11
N	Sylvin, Reichardtit, Schönit	9	55	16
P	Sylvin, Reichardtit, MgSO ₄ ·6H ₂ O	8	62	15
Q	Sylvin, Carnallit, MgSO ₄ ·6H ₂ O	4,5	70	13,5
R	Bischoffit, Carnallit, MgSO ₄ ·6H ₂ O	2	99	12

Durch Eintragen in die Raumfigur und Projektion auf die Ebene werden diese Punkte in der Figur untergebracht und durch gerade Linien miteinander verbunden. Auf diese Weise wird die Figur in Felder geteilt, von denen ein jedes das Existenzgebiet eines der Salze darstellt. Längs der verbindenden Linien sind je zwei und in den Punkten je drei Salze neben der Lösung beständig.

seits das Verhältnis zwischen dissoziiertem und undissoziiertem Bestandteil durch das Massenwirkungsgesetz geregelt ist. Also

$$\frac{C_{\text{An.}} \times C_{\text{Kat.}}}{C_{\text{Und.}}} = K.$$

Da aber für jedes bei der isothermen Einengung sich abscheidende Salz sofort der undissoziierte Anteil aus den Ionen wieder nachgeliefert wird, so können wir solche Ionenlösungen genau so behandeln, wie wenn sie Lösungen der vier undissoziierten Stoffe wären.

Um aus dieser Figur das Verhalten einer Lösung von beliebiger Zusammensetzung beim isothermen Verdampfen ableiten zu können, müssen wir zunächst diejenigen Punkte eintragen, die der Sättigung an jedem einzelnen Salze entsprechen. Für die vier Einzelkomponenten $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 und KCl sind dies natürlich die vier Achsenpunkte A , B , C , D . Für die anderen drei möglichen Stoffe liegen aber diese Sättigungspunkte außerhalb ihres Existenzgebietes. So würde eine (nicht existenzfähige) gesättigte Carnallitlösung durch den Punkt c , eine reine $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung durch den Punkt m , eine reine gesättigte Schönitlösung durch den Punkt s ausgedrückt werden¹⁾.

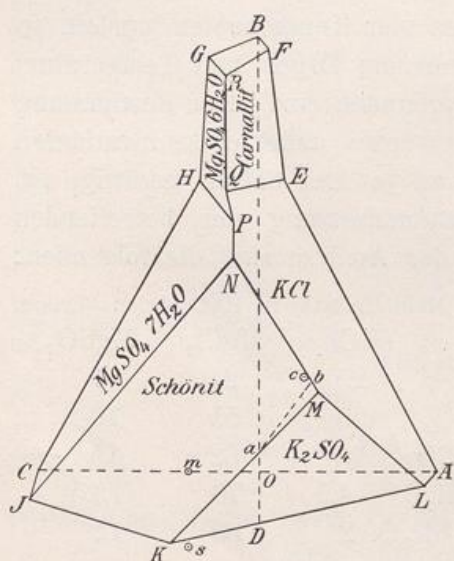


Fig. 100.

- $B =$ Sättigung an $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- $A =$ „ „ $(\text{KCl})_2$.
- $C =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- $D =$ „ „ K_2SO_4 .
- $F =$ „ „ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Carnallit}$.
- $E =$ „ „ $\text{Carnallit} + (\text{KCl})_2$.
- $L =$ „ „ $(\text{KCl})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$.
- $K =$ „ „ $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Schönit}$.
- $J =$ „ „ $\text{Schönit} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- $H =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- $G =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- $R =$ „ „ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Carnallit}$.
- $Q =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Carnallit} + (\text{KCl})_2$.
- $P =$ „ „ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + (\text{KCl})_2$.

$N =$ Sättigung an $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + (\text{KCl})_2 + \text{Schönit}$.
 $M =$ „ „ $(\text{KCl})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Schönit}$.

Denken wir uns nun eine Lösung, deren Zusammensetzung einem Punkte des Schönitfeldes entspricht und lassen wir dieselbe isotherm verdampfen, so wird sich zunächst Schönit ausscheiden und dadurch die Zusammensetzung der Lösung sich gradlinig von der Zusammensetzung des

1) Man findet diese Punkte, indem man die Lösungslinie des betreffenden Salzes verlängert, bis sie die Linie schneidet, die ihrer Zusammensetzung entspricht, also z. B. die Lösungslinie JK des Schönits über K hinaus verlängert, bis sie die Halbierungslinie des Winkels COD schneidet. Denn da der Schönit aus einer gleichen Anzahl Mole K_2SO_4 und MgSO_4 besteht, so entspricht diese Halbierungslinie seiner Zusammensetzung. Der Punkt m wird durch Verlängerung der Linie GH gefunden, er muß auf der Linie CO liegen, da diese der Zusammensetzung des MgSO_4 entspricht.

reinen Schönits entfernen. Die Änderung, die jede beliebige Lösung, deren Zusammensetzung einem Punkte des Schönitfeldes entspricht, durchmachen wird, wird durch eine von den Linien gegeben sein, die von dem Punkte s als Mittelpunkt ausgehend strahlenförmig das Schönitfeld durchziehen. Das Gleiche gilt für die übrigen Felder. Wir nennen diese Linien nach van't Hoff die Kristallisationswege. Figur 101 zeigt uns die Kristallisationswege für alle beteiligten Salze.

Die Kristallisationsbahnen.

Bei der Betrachtung der Vorgänge, die wir beobachten werden, wenn wir eine Lösung von beliebiger Zusammensetzung isotherm eindampfen, wollen wir nun die Annahme machen, daß der entstehende Bodenkörper dauernd entfernt wird, eine Annahme, die den in der Natur tatsächlich herrschenden Verhältnissen, wo ein großes Tiefseebecken langsam verdampft, am besten entspricht, denn hier sinken die entstehenden Salze alsbald zu Boden und eine Durchrührung der Lösung findet nur in äußerst geringem Maße statt.

Wenn wir nun eine Lösung beliebiger Zusammensetzung eindampfen und das dieser Zusammensetzung entsprechende Salz sich ausscheidet, so entfernen wir uns, wie besprochen, auf einem der Kristallisationswege vom Kristallisationsmittelpunkt, bis wir an die Grenze des betreffenden Existenzgebietes gelangen. Hier kann nun zweierlei eintreten, entweder es kristallisieren die beiden in dieser Grenze möglichen Salze zusammen aus, oder wir gelangen in das Existenzgebiet des nächsten Salzes und es kristallisiert nur dieses aus.

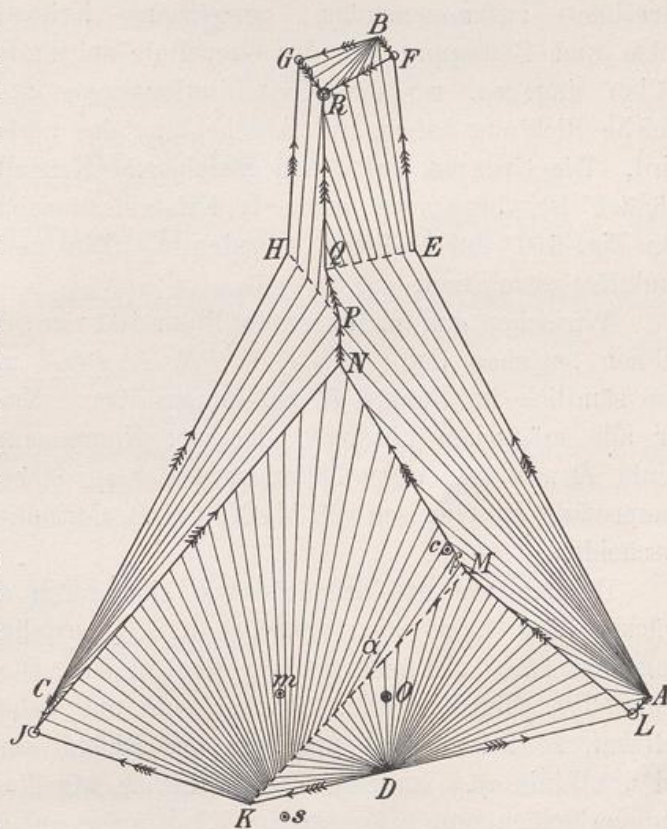


Fig. 101.