

Ueber den Verlauf der Erstarrungskurve eines binären Systems an einer Stelle, die dem Auftreten einer Verbindung entspricht.

Von R. Nacken in Göttingen.

Mit 2 Textfiguren.

Schon im Jahre 1889 wurde gelegentlich der Untersuchung der Existenzbedingungen für die Hydrate des Chlorealciums durch H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM¹ zwischen ihm und H. LE CHATELIER² die Frage erörtert, ob im Drucktemperatur- und Temperaturkonzentrationsdiagramm die im Schmelzpunkte des Hydrates $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sich vereinigenden Kurvenäste kontinuierlich ineinander übergehen oder nicht. H. LE CHATELIER suchte zu zeigen, daß sich die voneinander unabhängigen Äste der Dampfdruckkurve dort unter einem Winkel treffen, indem er B. ROOZEBOOM's Resultate in vergrößertem Maßstab graphisch darstellte. B. ROOZEBOOM dagegen hielt eine Entscheidung auf experimentellem Wege für ausgeschlossen und folgerte aus theoretischen Überlegungen, daß eine Diskontinuität der Dampfdruck- und Erstarrungskurve nicht vorliegen könne. Während diese Überlegungen nur für Systeme gelten, in denen die feste Phase mit den Komponenten nicht mischbar ist, bleibt nach W. OSTWALD³ die Erstarrungskurve auch dann kontinuierlich, wenn die Verbindung mit den Komponenten mischbar ist. Sie zeigt beim Schmelzpunkt der Verbindung keinen Knick, „weil beim Durchgang durch diesen Punkt keine der vorhandenen Phasen eine plötzliche Änderung erfährt“.

Zur Wiederaufnahme dieser Frage veranlaßte mich die Beobachtung, daß ein Knick auf der Erstarrungskurve des Systems $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ und auf der Umwandlungskurve des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, deren Temperaturkonzentrationsdiagramme ich⁴ ausgearbeitet habe, die Bildung der Verbindungen $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ anzeigt. Es ist hier kein Zweifel, daß sich die Zweige der Erstarrungskurve oder der Umwandlungskurve in einem Knickpunkt treffen, dessen Temperatur die Schmelztemperatur des Doppelsalzes ist. Außer diesen Ergebnissen stehen noch mit den Folgerungen von B. ROOZEBOOM und W. OSTWALD im Widerspruch die von R. VOGEL⁵ beobachteten Knicke, die in den Systemen

¹ H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. 31. 1889.

² H. LE CHATELIER, Compt. rend. 108. 565, 744, 801, 1013. 1015. 1889.

³ W. OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie. 2. Aufl. 2. (3.) Erster Teil. 84. 1906.

⁴ R. NACKEN, Dissert. Göttingen. 1907. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXIV. 1907.

⁵ R. VOGEL, Zeitschr. f. anorg. Chem. 48. 319 u. 333. 1906. Vergl. S. 323, Fig. 1. Punkt D; S. 337, Fig. 1, Punkt B und C.

Gold-Zink und Gold-Kadmium das Auftreten der Verbindungen Au_3Zn_5 , Au_4Cd_3 und AuCd_3 anzeigen. Auch G. I. PETRENKO¹ fand in dem System Silber-Zink auf der Erstarrungskurve Knicke und nahm an, daß sie durch die Bildung der Verbindungen Ag_3Zn_2 , AgZn , Ag_2Zn_3 und Ag_2Zn_5 verursacht seien.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Folgerungen von B. ROOZEBOOM und W. OSTWALD jedenfalls nicht auf alle Systeme ausgedehnt werden können. Es ist daher notwendig, die Beweise von B. ROOZEBOOM² und W. STORTENBEKER³, die einen kontinuierlichen Verlauf der Erstarrungskurve verlangen, zu prüfen. Da aber die Überlegungen STORTENBEKER's im wesentlichen mit denen von ROOZEBOOM übereinstimmen, will ich nur auf dessen Ausführungen eingehen.

I.

An Stelle des von B. ROOZEBOOM benutzten Beispiels $\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}$ will ich das System $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ einführen. Es sind hier innerhalb gewisser Temperaturgrenzen unter ihrem Dampfdruck bei derselben Temperatur zwei Arten von Systemen aus Dampf, Lösung

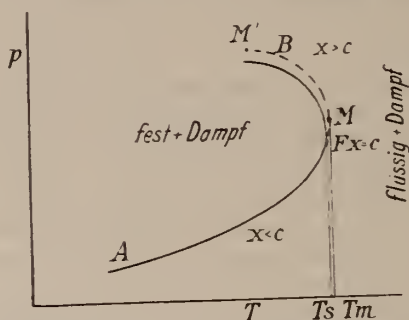


Fig. 1. Die gestrichelte Dampfdruckkurve $\text{FM BM}'$ ist die kontinuierliche Fortsetzung von AF . Die voll ausgezogene Kurve darunter stößt mit einem Knick auf AF .

und Hydrat bestandfähig, in denen die flüssige Phase mehr oder weniger H_2O enthält, als das koexistierende Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur wird dargestellt durch eine Kurve wie AFB in Fig. 1. Der Punkt F entspricht dem kongruenten Schmelzpunkt bei T_s^0 von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

¹ G. I. PETRENKO, Zeitschr. f. anorg. Chem. 48. 347. 1906. Vergl. S. 351, Fig. 1, Punkt B, C, D, E.

² B. ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. 463. 1888. Vergl. auch 4. 31. 1889. wo R. eine mit der im Jahre 1888 gegebenen Formel identische benutzt.

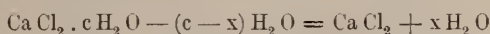
³ W. STORTENBEKER, Zeitschr. f. phys. Chem. 10. 194. 1892.

der Zweig AF gilt für ein System mit geringerem, BF für ein solches mit größerem Gehalt x an H_2O als dem Hydrat $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ entspricht. Da diese Systeme ($x < c$ und $x > c$) monovariant sind, so kann auf sie zur Entscheidung, ob die Dampfdruckkurve kontinuierlich ist oder nicht, die Gleichung:

$$T \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dv} \quad (1)$$

angewendet werden. Q und dv bezeichnen die durch eine virtuelle Zustandsänderung hervorgerufene Wärmetönung und Volumänderung des ganzen Systems. Aus diesen Größen läßt sich daher für eine bestimmte Temperatur die Richtung der Kurve AFB ermitteln. Zur Berechnung wähle ich mit B. ROOZEBOOM die bei Umsetzung eines Moleküls Hydrat hervorgerufene Wärmetönung und Volumänderung, und nehme ferner an, daß in der Dampfphase nur H_2O enthalten ist.

I. $x < c$. — Nach der Gleichung:



müssen beim Schmelzen eines Moleküls des Hydrats $(c - x)$ Moleküle H_2O aus der flüssigen in die gasförmige Phase übergehen, damit die Zusammensetzung der Lösung sich nicht ändert. Die Wärmetönungen setzen sich zusammen aus Q_s , der molekularen Schmelzwärme von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, und $Q_x^c (c - x)$, der Wärmemenge, die nötig ist, um $c - x$ Moleküle Wasser aus der flüssigen Phase auszutreiben, wenn diese dadurch von der Konzentration c zu der Konzentration x gelangt. Bezeichnen V_h und V_e die Molekularvolumina des Hydrats im festen und flüssigen Zustande, V_g und V_{aq} die des Wassers als Dampf und Flüssigkeit, so ist die gesamte Volumänderung gegeben durch

$$(V_e - V_h) + (V_g - V_{aq}) \cdot (c - x).$$

Vernachlässigt ist hierbei die Volumänderung, die das Mischen von Lösung mit Wasser hervorrufen würde, da diese Größe nur klein ist, und angenommen, daß sämtliche Größen von Druck und Temperatur unabhängig sind.

Die Gleichung von ROOZEBOOM lautet dann:

$$T \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{Q_s + Q_x^c (c - x)}{(V_e - V_h) + (V_g - V_{aq}) (c - x)}. \quad (2)$$

Zur Prüfung seiner Resultate vereinfachte er aber diese Gleichung (2), indem er $(V_e - V_h)$ und auch V_{aq} neben V_g vernachlässigte. Dann liefert allerdings die Gleichung:

$$T \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{Q_s + Q_x^c (c - x)}{V_g (c - x)} \quad (3)$$

für $x = c$, $dp/dt = \infty$ und damit einen kontinuierlichen Verlauf von AFB mit einer Tangente in F parallel der p-Achse.

Diese Vernachlässigung ist aber nur statthaft, wenn der Wert $V_g(c - x)$ stets bedeutend größer ist als der Wert von

$$(V_e - V_h) + V_{aq}(c - x) \quad (\alpha)$$

Indessen je mehr sich x dem Wert c nähert, um so kleiner wird der Ausdruck $V_g(c - x)$, um schließlich für $x = c$ sogar den Wert Null anzunehmen. In dem Ausdruck (α) wird zwar $V_{aq}(c - x)$ ebenfalls Null, $V_e - V_h$ behält aber seinen in unserem Fall positiven Wert bei. Zu Grenzübergängen kann daher die abgekürzte Gleichung (3) nicht verwendet werden.

Gleichung (2) dagegen liefert im System $x < c$ bei wachsendem Werte von x und entsprechenden Temperaturen für dp/dt positive Werte. Für $x = c$ und $T = T_s$ (Punkt F) geht sie über in:

$$T_s \frac{dp}{dt} = \frac{Q_s}{V_e - V_h} \quad (4)$$

Nach Gleichung (2) gibt es also auf dem Zweige AF keinen Punkt, in dem eine Tangente parallel zur Druckachse an die Kurve gelegt werden könnte. Der Wert $dp/dt = \infty$ kann daher nur auf dem Zweige FB liegen.

II. $x > c$. — Nimmt x größere Werte als c an, so kann der Nenner auf der rechten Seite in (2) für Werte, die nahe bei c liegen, zunächst positiv bleiben. dp/dt bleibt dann ebenfalls positiv, da erst bei dem Punkt M' der Zähler durch Null hindurch geht¹. Ohne Diskontinuität wird daher AF über F hinaus sich fortsetzen. Wird der Nenner für $x = c + \delta$ Null und damit $dp/dt = \infty$, so liegt also der dadurch bestimmte Punkt M bei einer Temperatur T_m , die höher ist als T_s . Bei T_m würde ein System aus festem Hydrat als Bodenkörper, flüssiger Lösung ($x > c$) und Dampf stabil sein müssen. Dies ist aber nicht möglich, weil die feste Phase oberhalb ihrer Schmelztemperatur nicht mehr bestandfähig ist. Es kann also der Kurvenzweig FMM', auf dem das Maximum M liegt, stabilen Verhältnissen nicht entsprechen.

Die Dampfdruckkurve steht aber mit der Erstarrungskurve des Temperaturkonzentrationsdiagrammes durch die Beziehung:

$$\frac{dp}{dt} = \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_x + \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_t \cdot \frac{dx}{dt}$$

in Verbindung².

¹ Vergl. B. ROOZEBOOM, a. a. O. 2. 466.

² W. STORTENBEKER. Zeitschr. f. phys. Chem. 10. 194. 1892.

Für $dp/dt = \infty$ wird $dx/dt = \infty$, d. h. die Erstarrungskurve besitzt eine Tangente parallel zur Konzentrationsachse. Da jener Wert aber bei T_m erreicht wird, so liegt ihr Berührungspunkt M in Fig. 2 auch hier über der Schmelztemperatur des Hydrats. Die Erstarrungskurve FE könnte daher nicht von F an abfallen, sondern müßte verlaufen, wie es übertrieben die Kurve DFMF'E zeigt. Bei der Diskussion eines solchen Diagramms könnte aber

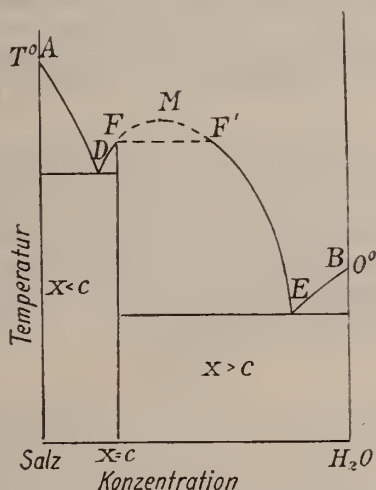


Fig. 2. Die der Dampfdruckkurve AMB (Fig. 1) entsprechende Erstarrungskurve FMF'E.

nur angenommen werden, daß in M sich eine homogene wässrige Salzlösung in zwei nicht miteinander mischbare Phasen trennt, da oberhalb seiner Schmelztemperatur dem festen Hydrat eine Bestandfähigkeit nicht zukommt. Erst bei der Temperatur T_s , die der Geraden FF' entspricht, würde die eine Phase völlig zu festem Hydrat erstarren, aus der anderen sich bei weiterer Abkühlung längs der Kurve F'E graduell diese Verbindung abscheiden. Mit den Annahmen, die zur Ableitung des Zweiges FMF'E dienten, stimmen diese Tatsachen nicht überein. Also auch hier stellt die Formel die wirklichen Verhältnisse nicht dar.

II.

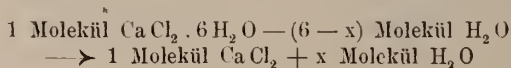
Um die Kontinuität der Kurve AFB (Fig. 1) zu wahren, hatten wir angenommen, daß

$$(V_e - V_h) - (V_g - V_{aq})(x - c)$$

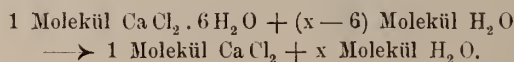
eine positive Größe ist, für $x > c$, solange x nur wenig von c

verschieden war. Um die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen, wollen wir zunächst die bei virtuellen Verschiebungen in den Systemen möglichen Änderungen des Gesamtvolums untersuchen.

Zwei Arten von Umsetzungen sind möglich: es schmilzt oder es kristallisiert ein Molekül Hydrat. Die Reaktionen, die eintreten müssen, um die Konzentration der flüssigen Phase wieder auf den ursprünglichen Betrag zu bringen, ergeben sich aus den Gleichungen für $x < c$



und für $x > c$



Sie gelten zunächst für den Schmelzprozeß, sind aber auch leicht für den Kristallisationsprozeß umzuformen. Wenn wir die gleichen Bezeichnungen, wie oben, für die Molekularvolumina benutzen, finden wir für das System:

$$\begin{array}{ll} & x < c \\ \text{beim Schmelzen} & dV_1' = (V_e - V_h) - V_{aq}(6 - x) + V_g(6 - x) \\ \text{„ Kristallisieren} & dV_2' = -(V_e - V_h) + V_{aq}(6 - x) - V_g(6 - x) \\ & x > c \\ \text{beim Schmelzen} & dV_1'' = (V_e - V_h) + V_{aq}(x - 6) - V_g(x - 6) \\ \text{„ Kristallisieren} & dV_2'' = -(V_e - V_h) - V_{aq}(x - 6) + V_g(x - 6) \end{array}$$

Nehmen wir an, daß die $x = c$ benachbarten Konzentrationen ein Molekül H_2O mehr oder weniger enthalten, als der Zusammensetzung des Hydrates entspricht, so erhalten wir für eine virtuelle Verschiebung, an der ein Molekül Hydrat beteiligt ist, für die Volumänderung der ganzen Systeme in unmittelbarer Nähe von $x = c$ bei:

$$\begin{array}{ll} & x < c \\ \text{beim Schmelzen} & dV_1' = (V_e - V_h) - V_{aq} + V_g \\ \text{„ Kristallisieren} & dV_2' = -(V_e - V_h) + V_{aq} - V_g \\ & x > c \\ \text{beim Schmelzen} & dV_1'' = (V_e - V_h) + V_{aq} - V_g \\ \text{„ Kristallisieren} & dV_2'' = -(V_e - V_h) - V_{aq} + V_g \end{array}$$

Über das Vorzeichen von dV_1' und dV_2' kann beim System $x < c$ kein Zweifel herrschen, da V_g stets größer als V_{aq} ist. Es ist daher dV_1' positiv, dV_2' negativ: Für dp/dt erhalten wir daher nur positive Werte. Dagegen sind im System $x > c$ für die Art der Volumänderung dV'' maßgebend die Ungleichungen:

$$V_g > \text{ oder } < (V_e - V_h) + V_{aq}.$$

Ist V_g größer als $(V_e - V_h) + V_{aq}$, so wird:

$$dV_1'' \text{ negativ, } dV_2'' \text{ positiv,}$$

ist V_g kleiner, so wird:

$$dV_1'' \text{ positiv, } dV_2'' \text{ negativ.}$$

Diese letzten Werte geben aber für dp/dt , solange $Q_s > Q_{qa}$ und x nur wenig von c verschieden ist, positive Werte, die bei wachsendem x unendlich groß und negativ werden. Dieser Ungleichung entspricht daher der Fall eines Maximums auf der Dampfdruckkurve, der oben als unmöglich hingestellt wurde. Es bleibt daher nur übrig, daß V_g stets größer ist als $(V_e - V_h) + V_{aq}$, dann wird:

$$dV_1'' \text{ negativ, } dV_2'' \text{ positiv,}$$

Die Volumenänderung ist also bei den entsprechenden Verschiebungen entgegengesetzt gerichtet, wie bei den analogen Zustandsänderungen im System $x < c$, wo

$$dV_1' \text{ positiv, } dV_2'' \text{ negativ}$$

war. dp/dt ist also in jedem Fall negativ, solange

$$Q_s > Q_{aq}$$

ist.

III.

Mit Hilfe dieser Überlegung können wir sagen, was eintreten muß, wenn wir eine andere virtuelle Verschiebung mit den Systemen vornehmen, indem wir sie unendlich langsam so lange isotherm komprimieren, bis sich ein Molekül Hydrat umgesetzt hat. In beiden Fällen ist die Volumänderung negativ zu rechnen, aber es bewirkt im System $x < c$ das Hineinpresse von H_2O -Dampf in die flüssige Phase, daß ein Molekül Hydrat ausfällt, im System $x > c$, daß ein Molekül schmilzt. Die entsprechenden Wärmetönungen mögen sein $-Q_s$ und $+Q_s$. Gleichzeitig wird eine durch das Hineinpresse des Dampfes in die flüssige Phase bedingte, negative Wärmemenge $-Q'_{H_2O}$ und $-Q''_{H_2O}$ in Rechnung zu setzen sein, über die wir nur die Annahme machen wollen, daß sie in der Nähe des Hydrats kleiner als Q_s ist.

Für T° haben dann die Gleichungen die Form:

$$\begin{aligned} (x < c) \quad T \cdot \frac{dp'}{dt} &= \frac{-Q_s - Q'_{H_2O}}{-dV'} \\ (x > c) \quad T \cdot \frac{dp''}{dt} &= \frac{Q_s - Q''_{H_2O}}{-dV''} \end{aligned}$$

Für $x = c$ und $T = T_s$ gehen diese Gleichungen nicht ineinander über, es ist vielmehr

$$\frac{dp'}{dt} = - \frac{dp''}{dt}.$$

Unter der Annahme, daß auch in Systemen, in denen $x > c$ ist, die Volumänderung durch eine und dieselbe virtuelle Zustandsänderung bei allen Temperaturen und Konzentrationen gleichsinnig erfolgt, erhalten wir das Resultat: Die Kurvenäste AF und BF gehen für $x = c$ im Schmelzpunkte des Hydrates nicht kontinuierlich ineinander über, es tritt vielmehr ein Knick auf, der um so schärfer wird, je größer die Volumänderung beim Schmelzen des Hydrates ist. Das Analoge gilt für die Äste der Erstarrungskurven im Temperaturkonzentrationsdiagramm.

Nur wenn die Volumänderung Null ist, erhalten wir einen kontinuierlichen Übergang mit einer Tangente parallel zur Druck- und Konzentrationsachse.

Hiernach würden also die Roozeboom'schen Resultate in LE CHATELIER's Zeichnung richtig dargestellt sein. Die Kurve in der Drucktemperaturebene Fig. 1 besitzt einen Knickpunkt, denn die Annahme, daß das Molekularvolumen des H_2O im gasförmigen Zustande, vermindert um das im flüssigen, größer ist als die Volumdifferenz fest-flüssig für ein Molekül Hydrat, wird wohl mit den wirklichen Verhältnissen übereinstimmen.

Bemerkenswert ist noch, daß die abgekürzte Gleichung Roozeboom's (3) p. 331, welche die Resultate der Beobachtung befriedigend wiedergibt, diese Annahme stillschweigend voraussetzt, da sonst eine Vernachlässigung von $(V_e - V_h) + V_{aq}$ gegenüber V_g unstatthaft ist. Sie wird für Werte von x , die bedeutend größer oder kleiner sind als c , jedenfalls gleiche Resultate geben, wie die unter der Annahme $V_g - V_{aq} > V_e - V_h$ aufgestellte vollständige Gleichung (2), aber ein Übergang zu $x = c$ ist, wie auf p. 332 erwähnt, mit ihr nicht möglich, da $V_g = V_{aq} = 0$ wird, während $V_e - V_h$ seinen konstanten Wert behält.

Die Folgerungen Roozeboom's und Stortzenbecker's können also nicht veranlassen anzunehmen, daß auch dann, wenn Mischbarkeit der Komponenten miteinander im festen Zustande vorliegt, wie in den Systemen $Li_2SO_4-Na_2SO_4$ und $Na_2SO_4-K_2SO_4$, in jedem Fall die Erstarrungs- oder Umwandlungskurve kontinuierlich verläuft, wenn eine Verbindung auftritt. Im allgemeinen wird sich deren Bildung durch einen Knickpunkt bemerkbar machen, der jene Kurven in Zweige zerlegt, die voneinander unabhängig sind.

Göttingen, Mineralogisches Institut, 1906.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1907

Band/Volume: [1907](#)

Autor(en)/Author(s): Nacken Richard

Artikel/Article: [Ueber den Verlauf der Erstarrungskurve eines binären Systems an einer Stelle, die dem Auftreten einer Verbindung entspricht. 329-336](#)