

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Räumliche ternäre Kristallisationsmodelle für den Unterricht
in physikalisch-chemischer Mineralogie.

Von H. E. Boeke in Halle a. S.

Mit 14 Textfiguren.

Seitdem nunmehr auch Dreistoffsysteme in den Kreis der experimentellen mineralogischen Forschung hineingezogen werden, ist es erwünscht, für den Unterricht Raummodelle zu besitzen, welche die einfachsten Typen der hier obwaltenden Verhältnisse darstellen. Zu diesem Zweck habe ich zunächst sechs verschiedene Modelle konstruiert und den Vertrieb derselben der Firma Dr. F. KRANTZ in Bonn überlassen.

Es sind in diesen Modellen nur die Fälle dargestellt, daß entweder keine Verbindungen der drei Komponenten auftreten, oder nur eine binäre Verbindung oder schließlich eine ternäre. Ist einmal die richtige Anschauung für derart einfache Systeme mit Hilfe der Modelle gewonnen, so läßt sich das Zusammenvorkommen mehrerer binärer oder ternärer Verbindungen an der Hand projektiver Zeichnungen in der Ebene leicht erläutern. Die allgemeinen Grundsätze, die dabei gelten, treten schon in den erwähnten sechs Raummodellen zutage. Die Möglichkeit der Bildung zweier oder dreier nicht mischbarer Schmelzen wurde bei diesen Modellen nicht in Betracht gezogen, weil sie für die mineralogisch-petrographische Forschung bislang von untergeordneter Bedeutung ist; auch ist das Auftreten der Dampfphase unberücksichtigt geblieben wegen des bisherigen Mangels an mineralogisch wichtigen Beispielen. Weiterhin gelten die Modelle für konstanten Druck. Die ternäre Mischkristallbildung wird eventuell später noch in Modellen erläutert werden, obwohl der räumlichen Darstellung der mit den Schmelzen im Gleichgewichte stehenden ternären Mischkristalle gewisse Schwierigkeiten im Wege sind.

Die Figuren 1 und 2 geben eine photographische Abbildung der Modelle. Die Seite des Grunddreiecks hat eine Länge von 33 cm, die Höhe beträgt ca. 36 cm.

Die Eigenschaften der ternären Kristallisationsdiagramme wurden zuerst eingehend von BAKHUIS ROOZEBOOM¹ beschrieben,

¹ H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Chemie. 1893. 12. p. 359—389.

nachdem einige grundlegende Beziehungen derselben schon lange Zeit vorher (1875) von W. GIBBS abgeleitet worden waren. Die erschöpfende Behandlung findet sich bei SCHREINEMAKERS¹, auf dessen Werk hier besonders verwiesen sei.

Die Darstellung in den Modellen geschah auf die übliche Weise mit Hilfe eines horizontalen gleichseitigen Dreiecks für die Zusammensetzung des Gemisches (Koordinaten parallel den

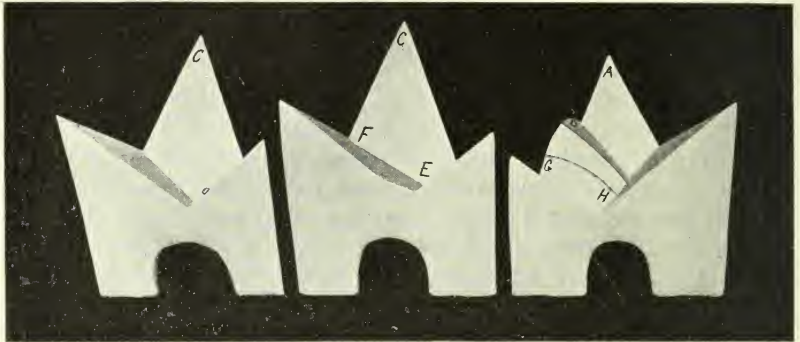


Fig. 1.

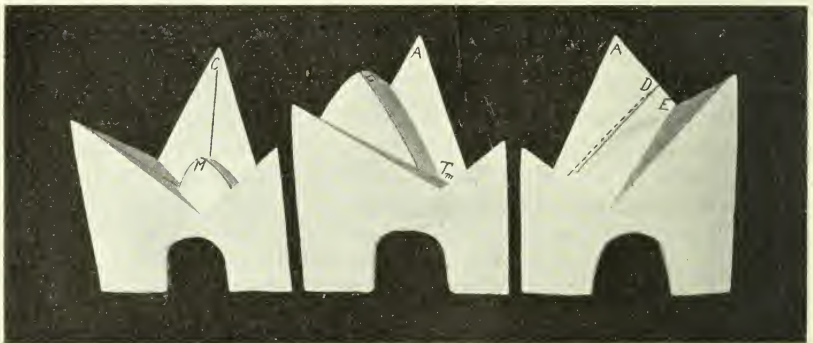


Fig. 2.

Dreiecksseiten) und einer dazu senkrecht stehenden Temperaturachse. Es wurden die nachfolgenden Fälle gewählt.

1. Nur die drei Komponenten kristallisieren aus der Schmelze aus, Verbindungen treten nicht auf. Mineralogische Beispiele sind noch nicht bekannt, dagegen gehört das System Blei—Zinn—Wismut diesem Typus an (CHARPY, SHEPHERD).

¹ F. A. H. SCHREINEMAKERS, Die heterogenen Gleichgewichte. 3. Tl. 1. Braunschweig 1911.

| | |
|-------------------------------|---|
| Schmelzpunkte | 325° (Pb), 232° (Sn), 268° (Bi). |
| Binäre Eutektika | 182° (Pb—Sn), 127° (Pb—Bi), 133° (Sn—Bi). |
| Ternäres Eutektikum | 96°. |

2. Eine Komponente A ist dimorph mit enantiotroper Umwandlung, der Umwandlungspunkt liegt oberhalb der Temperatur des Eutektikums A, B und unterhalb derjenigen des Eutektikums A, C (vergl. Fig. 5). Die „Modifikationskurve“ FG (SCHREINEMAKERS a. a. O. S. 53) ist horizontal. Die instabile Verlängerung der Ausscheidungsflächen der beiden Modifikationen liegt jedesmal in einem heterogenen Gebiet, d. h. die Löslichkeit in der ternären Schmelze ist für die stabile Modifikation kleiner als für die instabile.

Beispiel dieses Typus: Pseudowollastonit—Wollastonit im System $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2^1$. Hier erreicht jedoch die Ausscheidungsfläche für Wollastonit die Prismenseite für das binäre System CaO—SiO_2 nicht, ihre Umgrenzung liegt vielmehr ganz innerhalb des Prismas. (Die Temperaturen der Eutektika $\text{CaSiO}_3\text{—SiO}_2$ und $\text{CaSiO}_3\text{—Ca}_2\text{SiO}_4$ liegen oberhalb der Umwandlungstemperatur von 1190^0 für Pseudowollastonit—Wollastonit).

3. Es bildet sich eine binäre Verbindung AB mit kongruentem Schmelzpunkt; die Ausscheidungsfläche für AB schneidet die Fläche für die Komponente C, zwei ternäre Eutektika sind vorhanden.

Besonders ist zu beachten, daß die Fläche für AB von dem höchsten Punkte D (Schmelzpunkt der reinen Verbindung) nach dem Prismeninnern sofort abfällt. Eine horizontale Tangente ist nur in der Seitenfläche A, B des Prismas vorhanden.

Beispiel: Das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaCl—NaF}$ mit dem Doppelsalze $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}^2$.

Im Modell 3 ist die Ausscheidungsfläche für die Verbindung AB so konstruiert, daß in einem gewissen Gebiet die Ausscheidungstemperatur von AB aus der binären Schmelze durch Zufügung der dritten Komponente C erhöht wird (vergl. die Isothermen in Fig. 3 und SCHREINEMAKERS, p. 145). Die Linie GH auf dem Modell geht durch ein Maximum, so daß ein weiterer Zusatz von C Gefrierpunkterniedrigung hervorruft.

4. Eine ternäre Verbindung ABC mit kongruentem Schmelzpunkt tritt auf, die Lage der Flächen ist derart, daß drei ternäre Eutektika gebildet werden. Der Schmelzpunkt M der reinen Verbindung ABC ist das Maximum der inneren kuppelförmigen Ausscheidungsfläche. Diese Fläche besitzt in M eine horizontale Berührungsebene. Jeder beliebige Vertikalschnitt durch M zeigt

¹ E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 1911, 71. p. 19—64.

² A. WOLTERS, N. Jahrb. f. Min. etc. 1910. Beil.-Bd. XXX. p. 55—95.

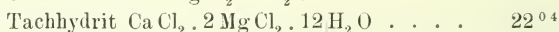
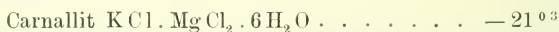
also ein Maximum in M (Unterschied gegenüber der binären Verbindung).

Beispiel für eine kongruent schmelzende ternäre Verbindung: Anorthit im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ¹.

Der Fall einer inkongruent schmelzenden ternären Verbindung (ternäres „verdecktes Maximum“) ergibt sich aus dem Modell 4 durch eine Verschiebung der Ausscheidungsfläche einer der Komponenten über das Maximum M hinweg. Die Lage der neu entstehenden Schnittlinien der verschiedenen Flächen im Raume ist unten sub c) besprochen (Fig. 8).

5. Eine binäre Verbindung AB mit kongruentem Schmelzpunkt scheidet sich aus der Schmelze aus, jedoch nur bis zu einer gewissen Minimaltemperatur T_m . Unterhalb T_m stoßen die Ausscheidungsflächen für die Komponenten A und B zusammen. Kristallisiert die Verbindung AB aus einer Schmelze aus, so wird sie unterhalb T_m neben der Schmelze instabil und muß daher resorbiert werden. Zwischen T_m und dem Punkte U, wo ein Vertikalschnitt durch die darstellenden Punkte für C und AB die Linie T_mE schneidet (vergl. die Projektion Fig. 9), befindet sich AB im Umwandlungsintervall².

Beispiele für eine untere Bildungstemperatur bei ternären Verbindungen:



Beispiel für ein Umwandlungsintervall (wofür allerdings nur die obere Grenze zu 40° festgelegt wurde):



¹ SHEPHERD und RANKIN, l. c.

² Unter der von W. MEYERHOFFER (Zeitschr. f. phys. Chem. 1890. 5. p. 97; vergl. auch J. H. VAN'T HOFF, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897 p. 10) herrührenden Bezeichnung „Umwandlungsintervall“ wird ein Temperaturintervall verstanden. Bei Temperaturen außerhalb des Umwandlungsintervalls kann eine Verbindung AB_m (oder AB_mC_n) aus einer Lösung in der dritten Komponente C rein auskristallisieren (z. B. Alaun in Wasser), innerhalb des Umwandlungsintervalls dagegen läßt eine Lösung von AB_m in C bei der Entfernung (Verdunsten) von C zunächst eine Komponente, A oder B, ausfallen (z. B. Carnallit in Wasser). Der Begriff des Umwandlungsintervalls hat besonders bei Salzlösungen in Wasser Bedeutung und darf mit der später zu erwähnenden „Umwandlungskurve“ nicht verwechselt werden.

³ J. H. VAN'T HOFF und W. MEYERHOFFER, Zeitschr. f. phys. Chem. 1899. 30. p. 64—88.

⁴ J. H. VAN'T HOFF, F. B. KENRICK und H. M. DAWSON, Zeitschr. f. phys. Chem. 1902. 39. p. 27—63.

⁵ W. BILTZ und E. MARCUS, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1911. 71. p. 166—181.

6. Eine binäre Verbindung A_2B kann sich aus der binären Schmelze von A und B nicht, dagegen wohl aus der ternären Schmelze ausscheiden. Die Verbindung hat daher eine obere Bildungstemperatur aus der Schmelze bzw. ein nach oben abgeschlossenes Umwandlungsintervall. In diesem Modell ist angenommen worden, daß die untere Grenze des Umwandlungsintervalls nicht erreicht wird (die Linie $C-A_2B$ liegt ganz außerhalb der Ausscheidungsfläche für A_2B). Entsprechend ist nur ein ternäres Entektikum vorhanden.

Beispiel:

Tricalciumsilikat Ca_3SiO_5 im System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ¹.

Der Fall einer inkongruent schmelzenden binären Verbindung läßt sich durch eine kleine Verschiebung der Ausscheidungsfläche für die Komponente B aus dem Modell 6 ableiten (vergl. Fig. 11, wo auch eine untere Grenze des Umwandlungsintervalls in U angenommen ist).

Aus Konstruktionsrücksichten sind die Ausscheidungsflächen der drei Komponenten in den Modellen als Ebenen angenommen. Im allgemeinen sind diese Flächen gebogen, jedoch ist die schematische Vereinfachung der ebenen Darstellung der betreffenden Flächen auf die daraus abzuleitenden Eigenschaften ohne Einfluß.

Horizontale Durchschnitte durch die Raundiagramme ergeben die Isothermen, welche die Löslichkeit der Komponenten und Verbindungen in den ternären Schmelzen bei konstanter Temperatur darstellen. Die Isothermen der Komponenten haben eine Ausbreitung von 60° , diejenigen der binären Verbindungen von 180° und der ternären Verbindungen von 360° , wie es aus der Lage der Bodenkörper im Konzentrationsdreieck hervorgeht (Komponenten in den Ecken, binäre Verbindungen auf der Seite, ternäre im Innern des Dreiecks). Von diesen Isothermen können jedoch jedesmal Teile instabil werden. Die Projektion der Isothermen auf dem Grunddreieck läßt die homogenen und heterogenen Gebiete für die zugehörige Temperatur leicht übersehen (vergl. für entsprechende Figuren z. B. SCHREINEMAKERS, p. 44).

Der oben unter 3 erwähnte Fall der Schmelzpunkterhöhung der binären Verbindung durch Zufügung einer dritten Komponente ist in der Projektion Fig. 3 erläutert. Es sind darin zwei Horizontalschnitte des Modells 3 wiedergegeben, und zwar für die Temperatur von G und vom Maximum J. J liegt dort, wo die Linie GC (Fig. 3) die Isotherme für $t + \Delta t^\circ$ berührt. Für eine konstante Temperatur t treten Komplexe der Linie GC zunächst in das heterogene Gebiet Lösung + festes D ein und

¹ SHEPHERD und RANKIN, l. c.

von K ab in das Gebiet der homogenen Lösung. Zufügung von C zur binären an D gesättigten Lösung G bewirkt also bei konstanter Temperatur zuerst Ausscheidung, dann Auflösung von festem D.

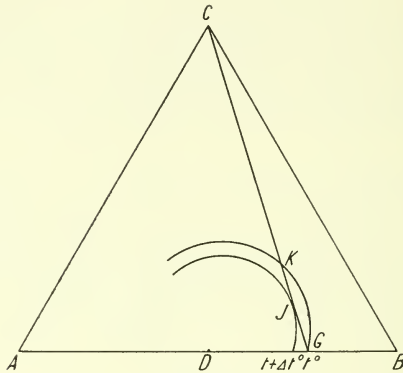


Fig. 3.

Eine Mineralausscheidung aus dem Magma durch Änderung der Zusammensetzung des letzteren (Einschmelzung des Nebengesteins) und darauffolgende Resorption des Ausgeschiedenen, alles bei konstanter Temperatur, dürfte neben der Resorption während der Abkühlung eine häufige Erscheinung sein.

Bei den geschlossenen Isothermen für kongruent schmelzende ternäre Verbindungen ist die Erscheinung der isothermen Ausscheidung und Resorption allgemein möglich.

In den Fig. 4—11 sind die Raumkurven der Diagramme auf das Konzentrationsdreieck projiziert. Die Grenzen der Ausscheidungsfelder der verschiedenen Bodenkörper (in den Figuren sind die Bodenkörper umkreist angegeben) unterscheiden wir nach BAKHUIS ROOZEBOOM als Seitenkurven, wenn sie eine Seite des Dreiecks erreichen, und als Mittelkurven, wenn sie ganz innerhalb des Dreiecks liegen. Die beiden Arten von Kurven können als (isobarische) Sättigungskurven zweier Stoffe und in der Projektion als Feldergrenzen oder Grenzkurven bezeichnet werden. Die Richtung der sinkenden Temperatur ist in der Projektion durch Pfeile angegeben. Diese Pfeile deuten daher an, in welcher Richtung sich die Zusammensetzung der Schmelze während der Kristallisation ändert.

Die Haupteigenschaften der Seiten- und Mittelkurven und der Isothermen, die bei der Konstruktion der Modelle maßgebend waren, sind nachfolgend kurz zusammengestellt. Die graphisch und rechnerisch mit Hilfe des thermodynamischen Potentials geführten Beweise finden sich bei SCHREINEMAKERS a. a. O.

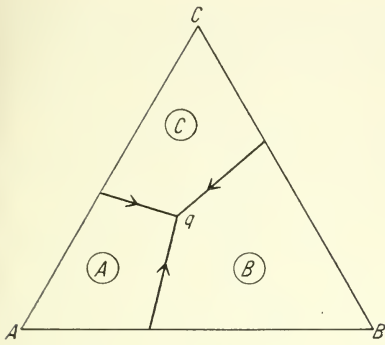


Fig. 4. Zu Modell 1.

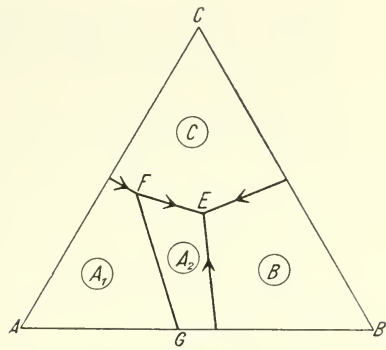


Fig. 5. Zu Modell 2.

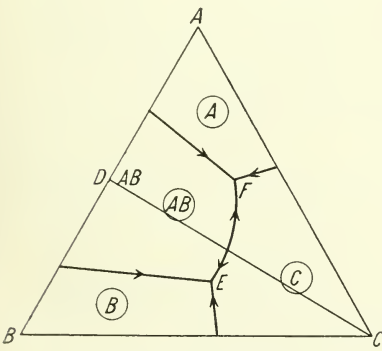


Fig. 6. Zu Modell 3.

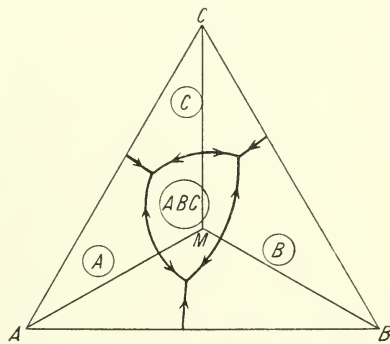


Fig. 7. Zu Modell 4.

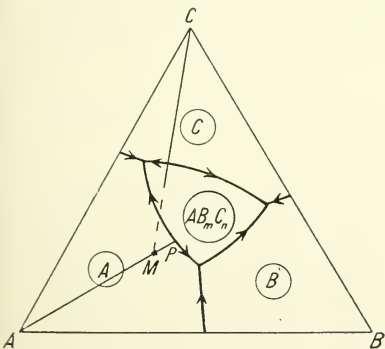


Fig. 8.

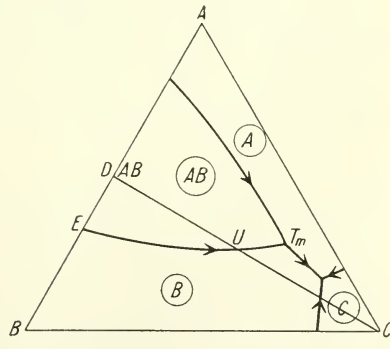


Fig. 9. Zu Modell 5.

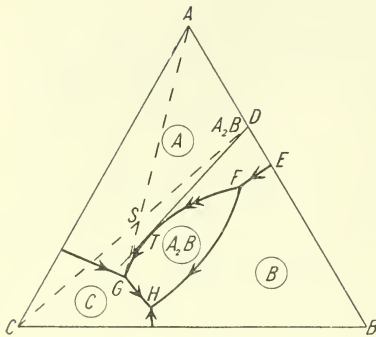


Fig. 10. Zu Modell 6.

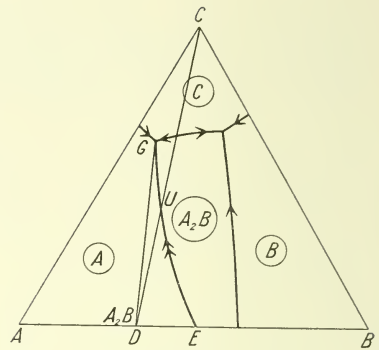


Fig. 11.

a) Alle Seitenkurven, mit Ausnahme derjenigen für enantiotrope Umwandlungen fallen von der Prismenseite ab sofort nach tieferen Temperaturen. Die binären Eutektika und inkongruenten Schmelzen binärer Verbindungen sind daher keine Maxima der Sättigungskurven zweier Stoffe in mathematischem Sinne.

b) Seiten- und Mittelkurven für enantiotrope Umwandlungen verlaufen horizontal (vergl. Fig. 5).

c) Wir bezeichnen die gerade Verbindungslinie der darstellenden Punkte zweier Bodenkörper als Konjugationslinie. Schneidet eine Konjugationslinie die gemeinsame Feldergrenze für die beiden zugehörigen Bodenkörper, so stellt der Schnittpunkt ein Temperaturmaximum dar¹. Diese wichtige (zuerst von Gibbs abgeleitete) Beziehung kann nur für Mittelkurven gelten (vergl. Fig. 6, 7, 8, 11). In Fig. 8 liegt die Schmelze P mit maximaler Temperatur nicht zwischen den Punkten A und M für die zugehörigen Bodenkörper, in den übrigen Figuren dagegen wohl.

Für ein verdecktes ternäres Maximum gilt somit die Beziehung: Wenn die Ausscheidungsfläche für A das Maximum $AB_m C_n$ verdeckt, so besitzt die Sättigungskurve für $A + AB_m C_n$ ein Temperaturmaximum auf der Verlängerung der Verbindungslinie $A - AB_m C_n$.

d) Die Temperatur auf Sättigungskurven zweier Stoffe steigt in der Richtung des Punktes, wo die Verlängerung der Felder-

¹ Mit Hilfe dieser Beziehung kann umgekehrt aus Temperaturmessungen auf den Sättigungskurven die Zusammensetzung eines Bodenkörpers abgeleitet oder wenigstens kontrolliert werden, wenn die Zusammensetzung des anderen zugehörigen Bodenkörpers bekannt ist. Sämtliche gerade Linien durch die darstellenden Punkte des einen Bodenkörpers und des Temperaturmaximums auf der zugehörigen Grenzkurve müssen durch den darstellenden Punkt des unbekanntes Bodenkörpers gehen (vergl. Fig. 7).

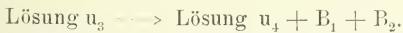
grenze die Konjugationslinie der zugehörigen festen Phasen schneidet. Diese Beziehung geht aus c) unmittelbar hervor, wenn man die Grenzkurve instabil bis zum betreffenden Schnittpunkte verlängert denkt.

Mit Hilfe der unter a) bis d) genannten Gesetzmäßigkeiten läßt sich also auch ohne Raumfigur aus der Projektion die Richtung der fallenden Temperatur allgemein ableiten¹ (vergl. Fig. 5—11).

e) Liegen die darstellenden Punkte der zu einer Grenzkurve gehörigen Bodenkörper an verschiedenen Seiten der Kurve bzw. ihrer Tangente, so kristallisieren die Bodenkörper bei abnehmender Temperatur gleichzeitig aus. Derartige Kurven (vergl. z. B. EF in Fig. 6) nennt SCHREINEMAKERS (a. a. O. p. 81; SCHM. betrachtet im allgemeinen die Vorgänge bei steigender Temperatur) nach BAKHUIS ROOZEBOOM Schmelzkurven. Liegen dagegen die darstellenden Punkte der beiden Bodenkörper an derselben Seite der Grenzkurve bzw. ihrer Tangente, so wird beim Durchlaufen der Kurve ein Bodenkörper ausgeschieden und der andere gleichzeitig aufgezehrt. Diese Kurven bezeichnet man als Umwandlungskurven. Eine Sättigungskurve ist teilweise Schmelz- und teilweise Umwandlungskurve, wenn aus dem darstellenden Punkte des einen Bodenkörpers eine Tangente an die Sättigungskurve gelegt werden kann². Der Berührungspunkt der Tangente bildet den Übergangspunkt der Schmelz- und Umwandlungskurve. So gilt in Fig. 12 für $u_1 T$ das Schema



d. h. die Lösung u_1 geht in die Lösung u_2 über, indem ein durch S dargestellter Komplex von Lösung $u_1 +$ festem B_2 im Verhältnis $B_2 S : u_1 S$ (Schwerpunktsbeziehung) sich umwandelt in Lösung $u_2 +$ festes B_1 im Verhältnis $B_1 S : u_2 S$. B_2 wird also aufgezehrt, während B_1 ausgeschieden wird; $u_1 T$ ist eine „Umwandlungskurve“. Dagegen lautet für die Schmelzkurve $T u_4$ das Schema:



Die an der Reaktion beteiligten Mengen ergeben sich wiederum durch Anwendung des Schwerpunktsprinzips, wobei jetzt u_3 in dem von u_4 , B_1 und B_2 gebildeten Dreieck liegt.

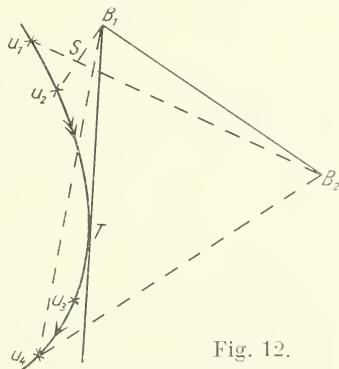


Fig. 12.

¹ Vergl. Fußnote 3 p. 266.

² Die Eigenschaften der Feldergrenzen als Schmelz- oder Umwandlungskurven und die zugehörigen Kristallisationsbahnen wurden ausführlich erläutert von W. C. GEER, (Journ. of Phys. Chem. 1904, 8, p. 257—287.)

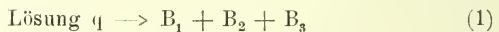
Die Pfeile auf der Grenzkurve $u_1 u_4$ geben wieder die Richtung der fallenden Temperatur, also die Veränderungsrichtung der Lösung bei der Kristallisation an. In Modell 6 (vergl. Fig. 10) ist der Fall des Übergangs einer Schmelz- in eine Umwandlungskurve dargestellt¹.

Schmelzkurven sind auch bei der Entfernung der festen Phasen Kristallisationsbahnen, Umwandlungskurven dagegen nicht. Die letzteren werden bei der Entfernung (Überkrustung) der ausgefallenen Bodenkörper von den Kristallisationsbahnen überschritten². Sättigungskurven, die auch Schmelzkurven sind, wurden in den Fig. 4—13 mit einfachen Pfeilen, die Umwandlungskurven mit Doppelpfeilen angedeutet³.

Eine petrographisch wichtige Tatsache, auf welche BRAND (l. c. p. 650) aufmerksam macht, kommt in Fig. 11 zum Ausdruck. Schmelzen des Gebiets DUG lassen erst A ausfallen, A wird bei der weiteren Abkühlung wieder vollständig aufgezehrt und kommt in G von neuem zur Ausscheidung („Rekurrenz“ einer Mineralausscheidung).

f) Bezüglich der invarianten ternären Punkte bei konstantem Druck (Quadrupelpunkte) als Schnittpunkte dreier Sättigungskurven ergibt sich noch folgendes.

Fällt die Temperatur auf den drei Kurven nach dem Quadrupelpunkte hin ab, so liegt dieser Punkt innerhalb des von den drei Bodenkörpern gebildeten Dreiecks und der Quadrupelpunkt ist ein ternäres Eutektikum. Nennen wir die Bodenkörper B_1 , B_2 und B_3 , so ist die Reaktion bei Wärmeentziehung



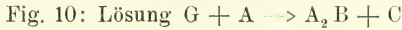
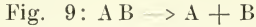
Beispiel: Ein-, zwei- und dreifach in allen sechs Modellen.

¹ Von H. BRAND (Neues Jahrb. f. Min. etc. 1911. Beil.-Bd. XXXII p. 647) wird für den Übergang der Schmelz- in eine Umwandlungskurve ein willkürlicher Punkt M angenommen. M ist nach Obigem vollständig definiert als Berührungspunkt einer Tangente. Die weitere Annahme von BRAND, daß die Sättigungskurve in M einen Knick aufweist, ist unrichtig.

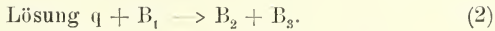
² Eine ausführliche Anwendung der Begriffe der Schmelz- und Umwandlungskurven und des Schwerpunktpinzips auf die Bildung der Kalisalzagerstätten findet sich bei H. E. BOEKE, Ein Schlüssel zur Beurteilung des Kristallisationsverlaufs der bei der Kalisalzverarbeitung vorkommenden Lösungen. Kali, 1910. 4. Heft 13 und 14. Vergl. auch Zeitschr. f. Kristall, 1910, 47. p. 273—283.

³ Eine Ergänzung des $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ -Diagramms von SHEPHERD und RANKIN in bezug auf die Richtung fallender Temperatur auf den Feldergrenzen und ihren Charakter als Schmelz- oder Umwandlungskurven, nach den in a)—e) gegebenen Prinzipien, erleichtert die Deutung der Verhältnisse in diesem Diagramm beträchtlich.

Ein zweiter Typus liegt vor, wenn die Temperatur auf zwei der Kurven nach dem Quadrupelpunkte hin abfällt, auf der dritten in dieser Richtung steigt (wie in Modell 5 und in Modell 6 Punkt G). Die Reaktion im Quadrupelpunkt ergibt sich bei Betrachtung der Figuren 9 und 10 durch Anwendung der Schwerpunktsbeziehung (vergl. unten)



oder allgemein:

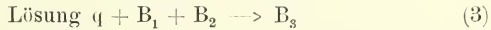


Die Reaktion (2) geht so lange vor sich, bis entweder Lösung q oder das vorhandene B_1 erschöpft ist, was sich aus der Lage des ursprünglichen Komplexes ersuchen läßt. (Liegt z. B. in Fig. 10 dieser Komplex innerhalb des Dreiecks CDA , so geht die Lösung G zuerst aus, d. h. das Ganze wird im Punkte G fest; liegt der Komplex dagegen in $\triangle CGD$, so ist A_{fest} zuerst erschöpft und die Kristallisationsbahn geht an GH entlang nach tieferen Temperaturen bis zum ternären Eutektikum H .)

Fällt schließlich die Temperatur nur auf einer Sättigungskurve nach dem Quadrupelpunkte hin, wie in Fig. 10 Punkt F , so ist die Reaktion



oder allgemein, wenn die drei festen Phasen nicht auf einer Linie liegen,



Wiederum hängt es von der Lage des ursprünglichen Komplexes ab, welche Phase in (3) zuerst ausgeht, ob also das Ganze im Quadrupelpunkte erstarrt oder welche Feldergrenze (z. B. FG oder FH in Fig. 10) weiter als Kristallisationsbahn benutzt wird.

In speziellen Fällen kommt man mit dem Schwerpunktsprinzip immer gleich zum Ziel, wenn man bedenkt, daß bei Wärmeabfuhr stets eine Verringerung der Menge der Schmelze (Lösung) stattfindet. Es sind dann nur drei Fälle möglich.

1. Lösung q liegt innerhalb des Dreiecks $B_1 B_2 B_3$ (Reaktionsgleichung 1).

2. Die Konjugationslinie von q und einem der Bodenkörper schneidet die Konjugationslinie der beiden anderen Bodenkörper (Kreuzschema, vergl. s in Fig. 10 und das sub e) zu Fig. 12 Gesagte). Reaktionsgleichung (2).

3. Ein von Lösung q und zwei der Bodenkörper gebildetes Dreieck umschließt den darstellenden Punkt des dritten Bodenkörpers (Gleichung 3).

SCHREINEMAKERS (p. 89) nennt invariante Lösungen (Quadrupelpunkte) dieser drei Typen resp. mono-, bi- und trigenetisch.

Bei den bigenetischen Lösungen liegen q und B_1 (Gleichung 2) in „Opposition“ bezüglich B_2B_3 , d. h. an verschiedenen Seiten von B_2B_3 , bei den trigenetischen sind q und B_3 (Gleichung 3) in „Konjunktion“ in bezug auf B_1B_2 , d. h. an derselben Seite von B_1B_2 (SCHR. p. 69). Während die Bezeichnungen mono-, bi- und trigenetisch leicht zu Verwechslungen Anlaß geben, sind die Begriffe „Opposition“ und „Konjunktion“ nützlich bei der Deutung spezieller Fälle.

g) Für den normalen Fall, daß die Löslichkeit der Bodenkörper im Quadrupelpunkt mit Temperatursteigerung zunimmt, ist die Lage der drei Grenzkurven in diesem Punkt so, daß immer die instabile Verlängerung der einen zwischen die beiden anderen fällt. Für die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur ist es nötig, daß die Lösungswärme des Bodenkörpers im Quadrupelpunkte positiv ist. Unter Lösungswärme versteht man die Wärme, die dem System zugeführt werden muß, um die Mengeneinheit einer festen Phase in einer so großen Menge ihrer gesättigten Lösung aufzulösen, daß die Zusammensetzung der letzteren sich nicht merklich ändert.

VON SCHREINEMAKERS wird ausdrücklich nur der Fall einer positiven Lösungswärme und die zugehörige Lage der drei Sättigungskurven im Quadrupelpunkte berücksichtigt¹. Bei binären Systemen

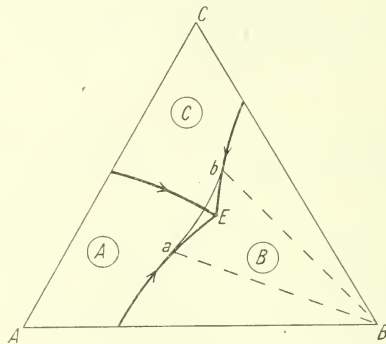


Fig 13.

ist jedoch nicht selten eine mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit vorhanden (z. B. wässrige Lösungen von Natriumsulfat, Gips, Calciumchromat, organische Calciumverbindungen) und ähnliches dürfte auch bei den ternären Systemen vorkommen. Eine abnehmende Löslichkeit eines Bodenkörpers bei Temperaturzunahme

¹ SCHREINEMAKERS a. a. O. p. 65: „Wir setzen hier, wie in allen folgenden Ableitungen, voraus, daß zur Bildung einer Lösung Wärme zugeführt werden muß . . .“

zeigt sich im Raumdiagramm durch eine abgeneigte Lage der Sättigungsfläche in bezug auf die Vertikale über dem darstellenden Punkt des Bodenkörpers. In der Projektion fallen dann die Ausscheidungsfelder für die drei Bodenkörper beim Quadrupelpunkte teilweise übereinander. In Fig. 13 ist die Lage der Grenzkurven angegeben für den Fall, daß sich ein einfaches Eutektikum der drei Komponenten bildet und B eine negative Lösungswärme in der Lösung E besitzt. Die in Fig. 13 gezeichnete Isotherme ab für B bei einer Temperatur oberhalb T_E zeigt, daß die homogene Lösung E bei Temperaturerhöhung in ein heterogenes Feld für $B_{fest} + \text{Lösung}$ gelangt.

Werden die Lösungswärmen für zwei der Bodenkörper im Quadrupelpunkte negativ, so haben zwei Ausscheidungsflächen die abgeneigte („widersinnige“) Lage. Der Verlauf der Sättigungskurven und der Isothermen in diesen und in weiteren verwickelteren Fällen soll hier nicht näher verfolgt werden, nur war auf die Bedeutung des Falles hinzuweisen, daß die drei Feldergrenzen im Quadrupelpunkt nicht die normale gegenseitige Lage (die Verlängerung einer der drei Kurven immer von den beiden anderen eingeschlossen) aufweisen¹.

Für die Isothermen gelten noch die folgenden Beziehungen:

h) Die Isothermen auf zwei sich schneidenden Ausscheidungsflächen berühren sich im Maximum der zugehörigen Sättigungskurve der beiden festen Phasen, also auf der Konjugationslinie dieser Phasen. Gleichzeitig berühren die Isothermen die Sättigungskurve selbst (bezw. ihre Projektion) in diesem Punkte.

i) In den binären Eutektika durchschneiden sich die Isothermen. (Berührung würde mit a) in Widerspruch stehen.)

k) Durchschneiden sich zwei Isothermen, so liegen beide entweder innerhalb des Konjugationswinkels (bezw. dessen Scheitelwinkel) oder beide außerhalb desselben, oder schließlich berühren sie gleichzeitig je einen Schenkel des Konjugationswinkels. Eine andere Lage der Isothermen ist unmöglich. Der Konjugationswinkel (B_1SB_2 in Fig. 14) wird gebildet durch die Verbindung des Schnittpunktes S mit den darstellenden Punkten der beiden Bodenkörper. Über die Unterscheidung als Lösungskurven (Isothermen innerhalb des Konjugationswinkels und Verdrängungskurven (Isothermen außerhalb des Konjugationswinkels), vergl. SCHREINEMAKERS p. 71—73.

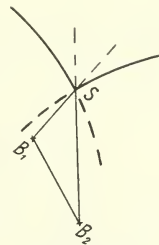


Fig. 14.

¹ Die schematischen Figuren 4—7, 9 und 10 bei BRAND, l. c., sind sämtlich für den abnormen Fall negativer Lösungswärmen gezeichnet.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [1912](#)

Autor(en)/Author(s): Boeke Hendrik Enno

Artikel/Article: [Räumliche ternäre Kristallisationsmodelle für den Unterricht in physikalisch-chemischer Mineralogie. 257-269](#)