

Über Verbindungen von extrem leichtflüchtigen mit  
extrem schwerflüchtigen Komponenten in besonderer  
Berücksichtigung minerogenetischer Probleme.

Von

**Paul Niggli.**

Mit 14 Textfiguren.

Die physikalisch-chemischen Probleme, die sich beim Studium der genetischen Beziehungen von Mineralien und Gesteinen ergeben, sind sehr oft komplexer Natur. Nur durch sukzessiven Ausbau der physikalischen Chemie in experimenteller und theoretischer Hinsicht wird man mit der Zeit die Gesetzmäßigkeiten in wirklichen minerogenetischen und petrogenetischen Systemen verstehen lernen. Bedenken wir stets, daß die Kenntnis der sog. idealen, einfachen Systeme für das Verständnis komplexerer Erscheinungen wohl unumgänglich notwendig ist, daß sie aber die Kenntnis der letzteren nicht ersetzen kann. Falls etwa die nachstehende Abhandlung auf den ersten Blick etwas kompliziert erscheint, so möge das damit entschuldigt werden, daß diese, übrigens nur scheinbare, Schwierigkeit in der Natur der zu behandelnden Probleme liegt. Diese Probleme, von denen wir wieder nur schematische ideale Fälle behandeln, sind aber in der Minerogenese von sehr großer Wichtigkeit. Bei vielen natürlichen Prozessen treten extrem leichtflüchtige Komponenten in Wechselwirkung mit extrem schwerflüchtigen Komponenten. Die ganze physikalische Chemie des Magmas, sowie die Physik magmatischer Eruptionen, sind Zeugnis

dafür. Aber auch die Bildung von Mineralien, insbesondere Silikaten, aus wässrigen Lösungen irgendwelcher Art sind Vorgänge, die von diesen Gesichtspunkten aus behandelt werden müssen. Die Kenntnis des Verhaltens solcher Systeme unter ganz verschiedenen Temperaturen und Drucken ist daher dringend erwünscht. Die verschiedenen theoretisch möglichen Typenbilder müssen dem Petrologen so geläufig sein wie die ROOZEBOOM'schen Typen der Mischkristallbildungen, denn die allfälligen Komplikationen der wirklichen Zustandsbilder werden gerade durch Vergleich mit den schematischen Typenbildern einem Verständnis nähergerückt.

Die experimentelle und theoretische Untersuchung solcher Systeme gab mir schon mehrfach zu Mitteilungen Anlaß. In dieser Abhandlung wollen wir uns darauf beschränken, einige Erscheinungen in binären Systemen zu beschreiben, die theoretisch zu erwarten sind, wenn zwischen den schwer- und leichtflüchtigen Komponenten Verbindungen entstehen. Komplizierte derartige Erscheinungen werden in der Natur bei der Bildung wasserhaltiger,  $\text{CO}_2$ - oder Cl-haltiger Mineralien im Magma oder seinem pneumatolytischen Extrakt stattfinden.

Die leichtflüchtigen Bestandteile mögen als Lösungsmittel betrachtet werden, und zwar ohne Rücksicht auf ihren fluiden, gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustand. Die Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponenten und der Verbindungen in den leichtflüchtigen Bestandteilen sei, infolge der großen Flüchtigkeitsdifferenz, in den Fällen, die wir hier im Auge haben, auch in der kritischen Gegend eine geringe<sup>1</sup>. In den meisten Fällen wird daher die Löslichkeitskurve nach SMITS die Faltenpunktskurve (kritische Kurve) schneiden<sup>2</sup>. Die entsprechenden binären Systeme gehören somit einem  $p$ - $q$ -Typus an<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Daß viele Systeme Silikat—Wasser vermutlich von diesem Habitus sind, geht aus den Arbeiten über hydrothermale Synthesen hervor. Siehe z. B. J. KÖNIGSBERGER, W. J. MÜLLER, Centralbl. f. Min. etc. 1906. 339 u. 353, sowie P. NIGGLI, G. W. MOREY, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1913. 83. 369. P. NIGGLI, M. SCHLAEPFER, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1914.

<sup>2</sup> Siehe Zeitschr. f. anorg. Chem. 75. 161. 77. 321. 1912, wo die ältere Literatur angegeben ist.

Die große Flüchtigkeitsdifferenz hat noch eine weitere Eigenart der Systeme zur Folge. Bis in die Nähe des Schmelzpunktes der schwerflüchtigen Komponente besteht der Dampf, in der nichtkritischen Gegend fast ausschließlich aus der leichtflüchtigen Komponente. Denken wir beispielsweise an Hydrate; der Dampf ist praktisch reines Wasser. Im System  $\text{CaO}-\text{CO}_2$  ist der mit  $\text{CaCO}_3$  koexistierende Dampf praktisch reines  $\text{CO}_2$ . Es ist daher oft gar kein Dampf von der Zusammensetzung der Verbindung möglich, der mit der festen Verbindung koexistiert. Der maximale Sublimationspunkt fehlt<sup>1</sup>. Das bedeutet dann natürlich auch, daß die feste Verbindung in der Gasphase (und zu einem Teil in der Flüssigkeitsphase) dissoziiert ist.

P-T-, P-X-, T-X<sup>2</sup>-Diagramme für binäre Systeme mit dissoziierenden Verbindungen sind von A. SMITS<sup>3</sup>, F. E. C. SCHEFFER<sup>4</sup>, G. H. LEOPOLD<sup>5</sup> und J. P. WUITE<sup>6</sup> beschrieben worden. A. SMITS<sup>7</sup> hat ja zuerst den Fall diskutiert, der entsteht, wenn die Löslichkeitskurve der Verbindung die Faltenpunktskurve schneidet. Experimentelle Arbeiten lieferten SCHEFFER, BÜCHNER und LEOPOLD. Alle diese Untersuchungen, die wir im folgenden natürlich als bekannt voraussetzen, haben aus naheliegenden theoretischen und experimentell-technischen Gründen sich mit den allgemeinen Fällen befaßt, unter der Annahme, daß der Unterschied der Flüchtigkeit beider Komponenten kein extrem großer sei. Nur das System  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ , das von A. SMITS und J. P. WUITE<sup>8</sup> unter-

<sup>1</sup> Über den Maximalsublimationspunkt siehe: J. D. VAN DER WAALS, Verslag koninkl. Akad. 1897. 402. — A. SMITS, Zeitschr. f. phys. Chem. 54. 513. 1906; 67. 454. 1909. — J. P. WUITE, Zeitschr. f. phys. Chem. 78. 83. 1912.

<sup>2</sup> P = Druck; T = Temperatur; X = Konzentration.

<sup>3</sup> A. SMITS, Zeitschr. f. phys. Chem. 54. 513. 1906.

<sup>4</sup> F. E. C. SCHEFFER, Zeitschr. f. phys. Chem. 71. 214 u. 671. 1910; 76. 161. 1911.

<sup>5</sup> G. H. LEOPOLD, Zeitschr. f. phys. Chem. 65. 428; 66. 359. 1909; 71. 59. 1910.

<sup>6</sup> J. P. WUITE, Zeitschr. f. phys. Chem. 78. 71. 1911/12.

<sup>7</sup> A. SMITS, Zeitschr. f. phys. Chem. 54. 513. 1906.

<sup>8</sup> A. SMITS, J. P. WUITE, Verslag v. d. gew. Vergad. Amsterdam. XVIII. I. 1909. Zeitschr. f. phys. Chem. 86. 349. 1914.

sucht wurde, ist von speziellerem Charakter. Nun besitzen, wie aus unseren früheren Bemerkungen hervorgeht, die wichtigsten minerogenetischen Systeme gerade den Charakter eines extremen Flüchtigkeitsunterschiedes ihrer Komponenten, wahrscheinlich wird ihnen auch meistens ein maximaler Sublimationspunkt der Verbindung fehlen. Wir wollen daher einige Typen besprechen, bei denen diese Voraussetzungen zutreffen. Herr Prof. Dr. A. SMITHS teilte mir nach freundlicher Durchsicht dieses Manuskriptes mit, daß er einzelne der hier behandelten Fälle schon seit längerer Zeit in seinen Vorlesungen abgeleitet habe. Er hatte die große Liebenswürdigkeit, mir zur Abrundung dieser Arbeit noch einige Figuren, die sich hauptsächlich auf die P-T-Darstellung (die ich vorerst nur spärlich verwendete) beziehen, zur Publikation zu überlassen, wofür ich ihm, wie für sein stetes Interesse und seinen Rat, recht herzlich danke!

Eine vollständige Aufstellung aller möglichen Spezialfälle ist nicht beabsichtigt, um der experimentellen Bestätigung nicht zu weit vorzugreifen. Andererseits sind vorausgegangene theoretische Spekulationen wertvoll für die Versuchsanlage und für die vorläufige Interpretation jetzt schon bekannter Einzelercheinungen. Wenn wir die Frage nach der Realität der Diagramme stellen, so müssen wir natürlich scharf unterscheiden zwischen dem, was als allgemeiner Fall in einem der Diagramme zum Ausdruck kommt, und dem Wahrscheinlichkeitsschluß, daß bestimmte minerogenetische Systeme ähnliche Verhältnisse aufweisen. Die Konstruktion der Diagramme beruht auf der Anwendung derjenigen Eigenschaften der in Betracht kommenden Abhängigkeitsbeziehungen (Kurven etc.), die experimentell wie theoretisch richtig erscheinen. Die bis jetzt schon vorhandenen Nachprüfungen in ähnlichen komplizierten Systemen ergaben denn auch Bestätigung der vorausgesagten Erscheinungen. Welche Voraussetzungen nötig sind, um zu der angeführten Ableitung zu gelangen, zeigt die der Einzelbeschreibung vorausgeschickte allgemeine Übersicht der behandelten Fälle. Ganz anders einzuschätzen ist die Frage nach dem Auftreten qualitativ ähnlicher Systeme in der Natur. Sicherlich werden in bestimmten Fällen Komplikationen eintreten, die erst durch

die experimentelle Untersuchung erkenntlich werden. In prinzipieller Hinsicht scheinen aber die hier aufgestellten Typen von denen die wichtigsten zu sein, die beispielsweise bei der Bildung wasserhaltiger Mineralien in Frage kommen.

### Allgemeine Übersicht der behandelten Fälle.

Gemeinsame Voraussetzung: Alle binären Systeme, die wir behandeln wollen, weisen große Unterschiede in der Flüchtigkeit der Komponenten auf. Praktisch ist in der nichtkritischen Gegend der Dampf der binären Gemenge reines  $A^1$  (wenn A immer die leichtflüchtige Komponente darstellt). Ein Dampf von der Zusammensetzung der Verbindung (resp. des Mischkristalles) koexistiert aber nie mit festem  $A_m B_n$  (resp. Mischkristall).

Die Löslichkeitskurve (Dreiphasenkurve) schneidet die Faltenpunktskurve; die kritischen Erscheinungen treten an gesättigten Lösungen auf. Voraussetzung ist ferner, daß die Komponenten mit der Verbindung im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind und daß die Dampfspannung der Verbindung größer ist als die der schwerflüchtigen Komponente.

α) Es treten Verbindungen auf:

1. Bevor der kritische Punkt der ersten gesättigten Lösung ( $p$ ) erreicht ist, sind alle diese Verbindungen unbeständig geworden. Die Faltenpunktskurve wird somit nur von der Löslichkeitslinie der schwerflüchtigen Komponente geschnitten.

2. Die Löslichkeitslinie der Verbindung schneidet die Faltenpunktskurve.

a) Die Verbindung besitzt einen „Schmelzpunkt“, d. h. die mit Fest koexistierende Flüssigkeit kann die gleiche Zusammensetzung haben wie der Bodenkörper.

b) Die Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt.

---

<sup>1</sup> Des theoretischen Zusammenhanges wegen ist der Gehalt an B oder  $A_m B_n$  im Dampf stets etwas vergrößert gezeichnet worden, so daß die Dampflinien nicht vollständig mit der A-Achse zusammenfallen.

$\beta$ ) Es treten keine Verbindungen, wohl aber feste Lösungen auf.

3. Ein spezieller Fall wird behandelt. Die schwerflüchtige Komponente ist dimorph; die eine Modifikation vermag einen Teil des leichtflüchtigen Bestandteiles in fester Lösung zurückzubehalten.

### Spezieller Teil.

#### $\alpha$ 1. Erster Typus.

Die Zersetzung der Verbindung  $A_m B_n$  in A und B findet bei tieferen Temperaturen als die kritischen Erscheinungen von A statt. Wässrige Systeme mit Salzhydraten, die nicht bis  $365^\circ$  beständig sind, gehören solchen Typen an. Wir betrachten vorerst von der P-T-X-Raumfigur die Projektion auf die P-T-Ebene. Fig. 1 zeigt die Dreiphasenlinien der binären Gemenge, die Faltenpunktkurve, sowie die Zweiphasenlinien der Komponenten.

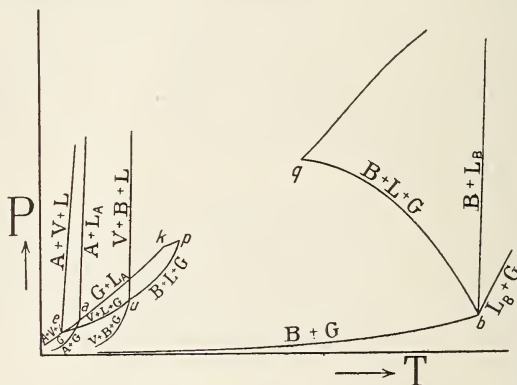


Fig. 1.

Die Buchstaben *e*, *a*, *k*, *p*, *q*, *b* (in kursiv) geben Schnittpunkte der Kurven an, die Buchstaben A, B, V, L, G (römische Schrift) kennzeichnen die längs einer der Kurven koexistierenden Phasen.

A = fester Stoff A = leichtflüchtiger Bestandteil im festen Zustand.

B = festes B = schwerflüchtiger Bestandteil in festem Zustand.

V = festes A m B n = Verbindung in festem Zustand.

G = gasförmige Phase, meistens reich am Bestandteil A.

L = flüssige Phase [ $L_A$  = geschmolzenes reines A;  $L_B$  = geschmolzenes reines B; L (ohne Index) = Lösung].

Bei der zu  $u$  gehörigen Temperatur und dem koordinierten Druck wird die Dreiphasenlinie V + L + G instabil und an ihre Stelle tritt die Dreiphasenlinie B + L + G. Zwischen den kritischen Endpunkten  $p$  und  $q$  ist die neue Dreiphasenlinie unterbrochen und kritische Erscheinungen können nur an übersättigten Lösungen stattfinden. Uns interessiert hier besonders der Abschnitt  $q b$  der Dreiphasenlinie B + L + G. Nach VAN DER WAALS<sup>1</sup> gilt für eine zwei-blätterige Gleichgewichtsoberfläche eines binären Systemes eine Gleichung zwischen Druckänderung, Temperaturänderung und Konzentrationsänderung von folgender Gestalt:

$$v_{1.2} d\pi = (x_1 - x_2) \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2} \right)_{PT} dx_2 + \eta_{1.2} dT \dots \dots 1$$

$v_{1.2}$  = Volumverminderung, wenn 1 g-Mol der Phase 1 in einer unendlich großen Menge der Phase 2 bei konstanter Temperatur und konstantem Druck aufgelöst (resp. verdampft) wird.  $\eta_{1.2}$  ist die entsprechende Entropievermehrung.  $\zeta$  ist das thermodynamische Potential und  $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$  ist für stabile Phasen stets positiv. Für B = 0 % ist  $x = 0$ ; für A = 0 % ist  $x = 1$  (Konzentration).

Eine Gleichung 1 existiert z. B. für die Dampfphase G + L und die Flüssigkeitsphase L + B. Die Abhängigkeit von P und T ( $d\pi$  und  $dT$ ) im Dreiphasengleichgewicht B + L + G wird dann durch eine Gleichung dargestellt, die man erhält, wenn man die Gleichungen für B + L und G + L unter Elimination von  $dx_1$  kombiniert.

$$v_{s.1} d\pi = (x_s - x_1) \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} \right)_{PT} dx_1 + \eta_{s.1} dT$$

$$v_{g.1} d\pi = (x_g - x_1) \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} \right)_{PT} dx_1 + \eta_{g.1} dT$$

[s = Index für fest; l = Index für Lösung; g = Index für Gas (Dampf).]

<sup>1</sup> J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. 1897. Siehe auch A. SMITS, Zeitschr. f. phys. Chem. 78. 708. 1912.

Daraus

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\eta_{g,1} - \frac{x_g - x_1}{x_s - x_1} \eta_{s,1}}{v_{g,1} - \frac{x_g - x_1}{x_s - x_1} v_{s,1}} \dots \dots \dots 2$$

Unter Berücksichtigung, daß  $x_s = 1$  ist und daß  $x_g$  immer viel kleiner als  $x_1$  ist (extremer Flüchtigkeitsunterschied), können wir das den Werten nach wie folgt schreiben:

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\eta_{g,1}^+ - \frac{-( < 1)}{+( < 1)} \eta_{s,1}^-}{v_{g,1}^+ - \frac{-( < 1)}{+( < 1)} v_{s,1}^-}$$

In genügender Entfernung von  $q$  nach rechts hin bleiben die Vorzeichen stets gleich.

Ist  $x_1$  etwas größer als  $\frac{1}{2}$  und ist man genügend weit von den kritischen Erscheinungen entfernt, so ist der Ausdruck  $\frac{-( < 1)}{+( < 1)}$  numerisch größer als  $-1$ , und zwar entspricht er um so größeren negativen Werten, je größer der Flüchtigkeitsunterschied ist und je näher man wenigstens anfänglich  $x_1 = 1$  kommt.

Bei einigermaßen großem Flüchtigkeitsunterschied ist dann dem numerischen Wert nach  $\eta_{g,1} < \frac{x_g - x_1}{1 - x_1} \eta_{s,1}$ . Der Zähler ist negativ. Andererseits ist in genügender Entfernung von den kritischen Erscheinungen  $v_{g,1}$  numerisch viel größer als  $v_{s,1}$ . Solange daher  $\frac{x_g - x_1}{1 - x_1}$  nicht sehr groß ist, wird im Nenner das erste Glied überwiegen. Der Nenner ist positiv.

$$\frac{d\pi}{dT} = -$$

Der Kurve  $q b$  kommt tatsächlich eine ähnliche Lage zu, wie sie gezeichnet wurde, doch ist, wie aus obigem hervorgeht, zu bemerken, daß bei ganz extremem Flüchtigkeitsunterschied der Fall eintreten kann, daß  $x_g$  noch sehr klein ist, wenn  $x_1$  schon fast 1 ist. Jetzt wird  $\frac{x_g - x_1}{1 - x_1}$  sehr groß, die beiden Glieder im Nenner können einander gleich werden, die Kurve besitzt eine vertikale Tangente. Unter Um-



ständen kann dann  $qb$  auch mit positiver Tangente in  $b$  einmünden.

Betrachten wir nach diesem kurzen Exkurs die Projektion auf die X-T-Fläche (Fig. 2), welche von A. SMITS<sup>1</sup> zuerst theoretisch diskutiert wurde. Es sei bemerkt, daß die verschiedenen Projektionen in unserer Arbeit nicht so gezeichnet sind, daß sie einander quantitativ entsprechen,

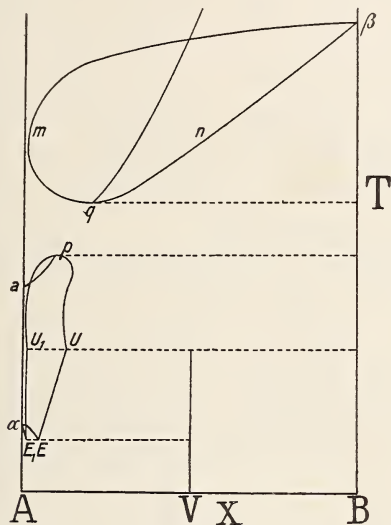


Fig. 2.

natürlich aber innerhalb eines Typus so, daß sie in den prinzipiellen Eigenschaften einander gleich sind<sup>2</sup>.

$EU$  ist die Löslichkeitskurve der Verbindung (in Koexistenz mit Dampf),  $Up$  und  $qn\beta$  sind zwei Teile der entsprechenden Löslichkeitskurve  $B$  in  $A$ .  $E_1U_1$  ist die zu  $EU$  gehörige Dampf Löslichkeitskurve,  $U_1p$  und  $qm\beta$  geben die Zusammensetzungen der Dämpfe an, die mit gesättigten

<sup>1</sup> A. SMITS, Kon. Akad. Wet. Amsterdam. Proc. p. 170. 1911.

<sup>2</sup> Dieselbe Bemerkung gilt für die Figuren in unseren früheren Abhandlungen. In vielen Fällen ist es vorteilhaft so zu verfahren, wie wir es taten, weil man dann Besonderheiten in jeder Darstellungsart hervortreten lassen kann. Doch darf nicht verschwiegen werden, daß dem Anfänger dadurch Schwierigkeiten erwachsen können.

Lösungen von B in A koexistieren. E und  $E_1$  = eutektische Punkte für Lösung und Dampf.

In  $p$  und  $q$  werden Lösungen und Dampf identisch, die kritischen Erscheinungen treten an gesättigten Lösungen auf. Zwischen  $p$  und  $q$  existieren daher stabil nur fluide Phasen mit oder ohne festem B. Die Kurve  $U_p$  zeigt eine Besonderheit, die aber nicht so selten sein wird. Die Löslichkeit der Verbindung hat in diesem Fall mit steigender Temperatur zugenommen; die von B in A nimmt vorerst bei Temperaturerhöhung ab. Das kann seinen Grund in einer exothermen Reaktion haben, die in der Lösung stattfindet. Mit steigender Temperatur nehme diese Erscheinung ab, so daß die Löslichkeitskurve wieder nach rechts verläuft. Vor Erreichung des Punktes  $p$  muß sie aber nochmals umbiegen, wie das A. SMITS gezeigt hat.

Das System  $H_2O$  (A)— $Na_2SO_4$  (B), das bis zum Punkt  $p$  untersucht wurde, zeigt ähnliche Verhältnisse, wie sie durch unsere Figuren dargestellt werden. Es tritt hier nur außer  $Na_2SO_4 \cdot 10$  aq. noch das Hydrat  $Na_2SO_4 \cdot 7$  aq. auf, und  $Na_2SO_4$  selbst ist dimorph<sup>1</sup>. Im allgemeinen werden Systeme: Wasser—Salz—Salzhydrat vorwiegend vom Charakter dieses Typus  $\alpha 1$  sein; die Verbindungen werden schon unter  $370^\circ$  zerfallen.

#### Typus $\alpha 2$ . Zweiter Typus.

Die Löslichkeitskurve der Verbindung schneidet die Faltenpunktskurve, die Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt. Fig. 3 ist die P-T-Projektion, die mir zur Publikation in liebenswürdiger Weise von A. SMITS zur Verfügung gestellt wurde. Im Unterschied zu Fig. 1 schneidet die Dreiphasenlinie  $V + L + G$  die Faltenpunktskurve in  $p$  und  $q$ . Erst rechts des eutektischen Punktes  $E'$  tritt die Dreiphasenlinie  $B + L + G$  auf. Der Maximalsublimationspunkt fehlt, d. h. dem G der Dreiphasenlinie  $V + L + G$  kommt die Zusammensetzung von V nie zu.

Die Kurve  $SKM$  ist eine kontinuierliche Grenzkurve der zweiblätterigen P-T-X-Fläche für die Zusammensetzung

<sup>1</sup> A. SMITS, J. P. WUITE, Versl. Vergad. Amsterdam. XVIII. Pt. I. 1909. Zeitschr. f. phys. Chem. 86. 349. 1914.

der Verbindung. Gerade weil  $M$  auf der Dreiphasenlinie  $B + L + G$  liegt und nicht auf  $V + L + G$ , fehlt ein Maximalsublimationspunkt.

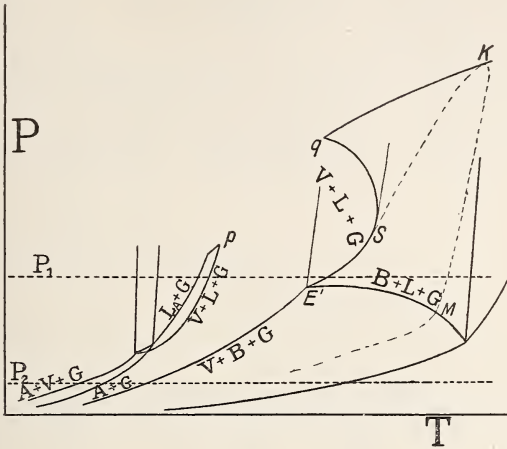


Fig. 3.

Es mag vielleicht noch von Interesse sein, die mathematische Bedingtheit der Kurven an Hand der P-X- und der T-X-Projektionen zu studieren.

Fig. 4. P-X-Projektion. A ist der leichtflüchtige, B der schwerflüchtige Bestandteil. V gibt die Zusammensetzung der Verbindung an.  $a$  und  $b$  sind die Tripelpunkte der Komponenten.  $a$  ist der kritische Punkt von A, somit  $ap, qK$  die kritische Kurve. Die Löslichkeitskurve von V in A endet vorerst im Punkt  $p$  [ $E_p$ ]. Ihr zugeordnet ist die Dampfdruckkurve  $E_1p$ . In  $p$  schneidet die Löslichkeitskurve die kritische Kurve, die gesättigte Lösung von V in A zeigt somit hier die kritischen Erscheinungen. Bei

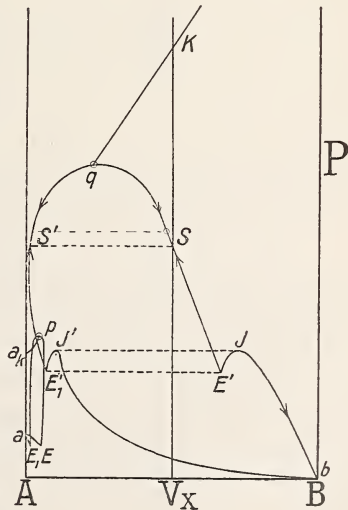


Fig. 4.

höherer Temperatur und höherem Druck ist vorerst nur eine fluide Phase neben festem V möglich. Erst bei dem Druck  $q$  und der entsprechenden Temperatur tritt wieder Lösung neben Dampf auf.  $q$  ist der zweite kritische Endpunkt. Mit steigender Temperatur sinke jetzt der Druck des Dreiphasengleichgewichtes. Eine erste Maximaltemperatur ist etwas links vom Punkt  $S$  erreicht.  $S$  ist der Minimalschmelzpunkt von V. Die mit V koexistierende Schmelze hat gerade die Zusammensetzung der Verbindung, während der Dampf

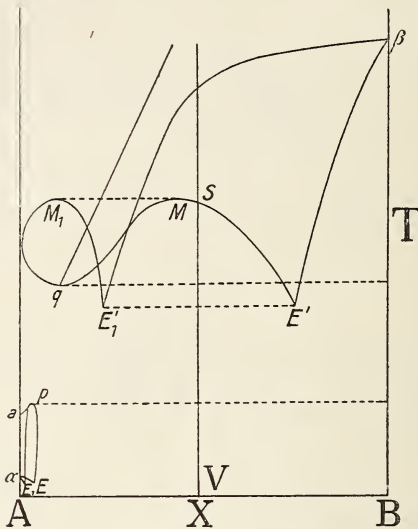


Fig. 5.

praktisch aus reinem A besteht. Man denke beispielsweise an den Schmelzpunkt von  $\text{CaCO}_3$  unter dem Druck von  $\text{CO}_2$ .

Auch aus der T-X-Projektion (Fig. 5) geht hervor, daß der Schmelzpunkt der Verbindung (Lösung = V) keinem Temperaturmaximum entspricht, was bei undissoziierten Verbindungen der Fall sein müßte. Beide Projektionen zeigen auch in Übereinstimmung mit unserer Voraussetzung, daß in Koexistenz mit  $V_{\text{fest}}$  kein Dampf besteht, dem die Zusammensetzung der Verbindung zukommt. Solche Fälle werden im Mineralreich häufig sein: es ist z. B. nicht anzunehmen, daß neben festem  $\text{CaCO}_3$  ein Dampf von der Zusammensetzung  $1\text{CaO} \cdot 1\text{CO}_2$  bestehen kann, ebensowenig wird ein mit festem

wasserhaltigen Silikat koexistierender Dampf jemals die Zusammensetzung der Verbindung aufweisen.

Ähnlich wie es A. SMITS für die allgemeinen Fälle getan hat, wollen wir die mathematische Bedingtheit einzelner Kurven erörtern.

Betrachten wir die P-X-Projektion (Fig. 4). Aus

$$v_{g.1} d\pi = (x_g - x_1) \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right)_{PT} dx_1 + \eta_{g.1} dT$$

$$v_{s.1} d\pi = (x_s - x_1) \left( \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right)_{PT} dx_1 + \eta_{s.1} dT$$

erhalten wir durch Elimination:

$$\frac{d\pi}{dx_1} = \left[ \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right]_{PT} \frac{(x_g - x_1) \eta_{s.1} - (x_s - x_1) \eta_{g.1}}{v_{g.1} \cdot \eta_{s.1} - \eta_{g.1} \cdot v_{s.1}}$$

Der in der eckigen Klammer stehende Faktor ist für stabile Gebilde stets positiv. Abgesehen von kritischen Gebieten sind:

$$v_{g.1} = +; \quad \eta_{s.1} = -; \quad \eta_{g.1} = +; \quad v_{s.1} = -.$$

Im nichtkritischen Gebiet wird auch dem Zahlenwerte nach  $v_{g.1} \cdot \eta_{s.1} > \eta_{g.1} v_{s.1}$  sein, da  $v_{g.1}$  viel größer ist als  $v_{s.1}$ . Der Nenner ist daher negativ. Das Vorzeichen von  $\frac{d\pi}{dx_1}$  hängt dann allein noch vom Zähler ab. Betrachten wir die Schmelzdrucklinie von V unterhalb des kritischen Punktes  $q$  (Fig. 4). Unmittelbar links von  $S$  ist  $x_s - x_1$  positiv;  $x_g - x_1$  ist stets negativ. Nun ist in der Nähe von  $S$   $x_s - x_1$  numerisch sicher viel kleiner als  $x_g - x_1$ . Etwas links von  $S$  wird daher  $(x_g - x_1) \eta_{s.1}$  dem Zahlenwert nach größer sein als  $(x_s - x_1) \eta_{g.1}$ , da  $\eta_{s.1}$  und  $\eta_{g.1}$  nicht sehr voneinander verschieden sind.

Da das erste Glied des Zählers positiv, das zweite negativ in Rechnung kommt, wird an dieser Stelle  $\frac{d\pi}{dx_1}$  im allgemeinen negativ sein, mit zunehmender Konzentration der Lösung sinkt ihr Dampfdruck. Aber auch in  $S$  selbst ist  $\frac{d\pi}{dx_1}$  negativ, denn dort ist  $x_s - x_1 = 0$ . Somit dort:

$$\frac{d\pi}{dx_1} = \left[ \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right]_{PT} \frac{(x_g - x_1) \eta_{s.1}}{v_{g.1} \cdot \eta_{s.1} - \eta_{g.1} \cdot v_{s.1}} = \frac{+}{-} = -.$$

Rechts von  $S$  ist  $x_s - x_1$  negativ, so daß beide Glieder des Zählers schließlich positiv in Rechnung kommen, währenddem der Nenner negativ bleibt. Somit ist auch vorerst rechts von  $S$   $\frac{d\pi}{dx_1} = -$ ; der Punkt  $S$  ist somit tatsächlich in der  $P$ - $X$ -Projektion kein außergewöhnlicher (minimaler oder maximaler) Punkt der Löslichkeitskurve.

Rechts von  $E'$  ist  $x_s = 1$ ;  $x_s - x_1$  wird wieder positiv, und zwar anfänglich mit einem relativ großen Betrag. Es kann daher vorübergehend das zweite Glied im Zähler dominieren,  $\frac{d\pi}{dx_1}$  somit positiv werden. Je näher man  $b$  kommt, um so kleiner wird  $x_s - x_1$ , während nach unserer Voraussetzung  $x_g - x_1$  noch groß ist. Der Zähler wird daher nacheinander Null und wieder positiv werden,  $\frac{d\pi}{dx_1}$  infolgedessen Null und später negativ. Dieses Druckmaximum zwischen  $q$  und  $b$  kann offenbar ganz wegfallen, wenn  $E'$  ziemlich viel näher an der  $B$ -Ordinate liegt als an der  $A$ -Ordinate und wenn der Dampf  $E_1'$  noch praktisch reines  $A$  ist.

Die Gleichung für die Schmelzlinie der  $T$ - $X$ -Projektion (Fig. 5) lautet:

$$\frac{dT}{dx_1} = \frac{(x_s - x_1) v_{g,1} - (x_g - x_1) v_{s,1}}{\eta_{g,1} \cdot v_{s,1} - \eta_{s,1} \cdot v_{g,1}} \left[ \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} \right]_{PT}$$

Die Diskussion ist schon von A. SMITS<sup>1</sup> geführt worden.  $\eta_{s,1}$  ist im allgemeinen negativ;  $\eta_{g,1}$  positiv. Ebenso sei  $v_{s,1}$  negativ oder mit kleinem Betrag positiv;  $v_{g,1}$  ist (wir sehen von den kritischen Erscheinungen ab) positiv. Beginnen wir links von  $\beta$  (Fig. 5).  $x_s = 1$ ;  $x_s - x_1 = \text{klein } +$ ;  $x_g - x_1 = \text{groß } -$ . Dennoch wird, infolge des großen Unterschiedes zwischen  $v_{g,1}$  und  $v_{s,1}$ , das Glied  $(x_s - x_1) v_{g,1}$  im allgemeinen numerisch größer sein als das Glied  $(x_g - x_1) v_{s,1}$ . Der Zähler ist positiv. Im Nenner überwiegt  $\eta_{s,1}^- \cdot v_{g,1}^+$  über  $\eta_{g,1}^+ \cdot v_{s,1}^-$ , der Nenner ist daher ebenfalls positiv;  $\frac{dT}{dx_1} = +$ . Nach  $E'$  hin wechselt das Zeichen nicht. Links von  $E'$  ist

<sup>1</sup> A. SMITS, Proc. koninkl. Akad. Wetenschap. Amsterdam. 1911, und Zeitschr. f. phys. Chem.

$x_s$  im angenommenen Fall  $= \frac{1}{2}$ ;  $x_s - x_1 = \text{negativ}$ ;  $x_g - x_1 = \text{negativ}$ . Der Zähler und infolgedessen auch  $\frac{dT}{dx_1}$  sind negativ. Im Punkte  $S$  ist  $x_1 = x_s$ . Das erste Glied im Zähler, das schon unmittelbar rechts von  $S$  sehr klein war, wird Null. Das zweite Glied im Zähler kommt negativ in Rechnung, die Tangente bleibt somit negativ. Links von  $S$  wird  $x_s - x_1$  positiv, des kleinen Wertes wegen vermag aber anfänglich das erste Glied im Zähler das zweite nicht zu überwiegen,  $\frac{dT}{dx_1}$  bleibt vorerst negativ. Bald aber werden infolge des großen numerischen Unterschiedes zwischen  $v_{g,1}$  und  $v_{s,1}$  die beiden Glieder im Zähler bei einem bestimmten Werte von  $x_s - x_1$  einander gleich, die Tangente an die Kurve ist in diesem Punkte eine Horizontale (Punkt  $M$ , Fig. 5). Der Punkt  $M$  liegt offenbar um so weiter von  $S$  entfernt, je extremer der Flüchtigkeitsunterschied bei sonst gleichen Bedingungen ist (d. h. je größer  $x_1 - x_g$  ist).

Von  $M$  gegen  $q$  hin sind Zähler und Nenner positiv. Sobald man sich aber dem Gebiet der kritischen Erscheinungen nähert, müssen weitere Änderungen in Betracht gezogen werden. So wird im kritischen Punkt  $q$ , (wo  $x_g = x_1$ ) der Wert  $\frac{dT}{dx_1} = 0$ , da auch  $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$  wird. Gleichermassen ist im Punkte  $p$   $\frac{dT}{dx_1} = 0$  usw. Was wiederum zu zeigen war, ist die Tatsache, daß bei dissoziierenden Verbindungen der Minimalerschmelzpunkt kein außergewöhnlicher Punkt der Löslichkeitskurve ist, das Temperaturmaximum hat sich gegen  $A$  hin verschoben.

Fig. 6 ist die Isothermenfigur, d. h. ein  $(P-X)_T$ -Schnitt für eine Temperatur zwischen  $M$  und  $E'$  einer  $T-X$ -Projektion, analog der von Fig. 5<sup>1</sup>. In der  $P-X$ -Projektion Fig. 4 haben wir die Richtung steigender Temperatur durch Pfeile markiert. Man sieht, daß sich links von  $S$  ein Temperaturmaximum befindet und daß  $E'$  ein Temperaturminimum ist. Bei einer Temperatur zwischen  $M$  und  $E'$  wird daher im allgemeinen dreimal eine Dreiphasenlinie geschnitten. (Siehe auch die  $P-T$ -Figur No. 3.) Diese drei Schnitte sind in der Fig. 6 mit 1, 2, 3 bezeichnet.

<sup>1</sup> Nur in prinzipieller, nicht in quantitativer Beziehung!

- In 1 koexistieren festes B,  
Lösung und Dampf. (B + L + G).  
In 2 koexistieren festes V,  
Lösung (relativ B-reich) und Dampf. (V + L + G).  
In 3 koexistieren festes V,  
Lösung (relativ A-reich) und Dampf. (V + L + G).

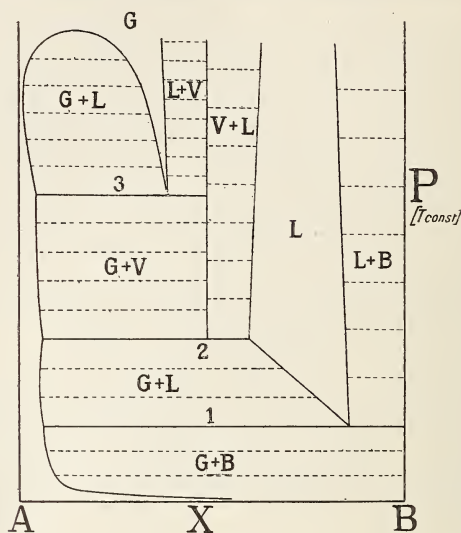


Fig. 6.

Die Gleichung für die Zweiphasenkurven einer (P-X)<sub>T</sub>-Figur lautet

$$v_{1,2} d\pi = (x_1 - x_2) \left[ \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right]_{P,T} dx_2,$$

wie aus Gleichung 1, p. 75, leicht ersichtlich ist.

$$\frac{d\pi}{dx_2} = \frac{(x_1 - x_2)}{v_{1,2}} \left[ \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2} \right].$$

Die Richtung der Kurven ist daher abhängig vom Vorzeichen  $x_1 - x_2$  und vom Vorzeichen  $v_{1,2}$ . Wir wollen noch kurz betrachten, was uns das Isothermendiagramm in bezug auf das Verhalten der Verbindung unter wechselndem Druck lehrt. Für die Temperatur der Fig. 6 gilt folgendes: Bei niederem Druck zerfällt die Verbindung in B<sub>(fest)</sub> + A<sub>(Gas)</sub>. Bei etwas höherem Druck koexistieren Gas + Lösung. Vermehrter Druck



ändert im wesentlichen die Menge und die Konzentration der Lösung. Beim Drucke 2 erscheint festes V. War die Zusammensetzung des Systemes etwas links von V gelegen, so verschwindet nur die Lösung, während eine Gasphase (praktisch reines A) auch bei Druckvermehrung vorerst noch in Koexistenz mit V bleibt. Zusammensetzungen etwas rechts von V geben oberhalb 2 von Anbeginn an  $V_{\text{fest}} + \text{Lösung}$ . Wie schon erwähnt, bezieht sich diese  $(P-X)_T$ -Figur auf eine relativ hohe Temperatur. Was ohne weiteres verständlich ist, aber immer noch nicht genügend berücksichtigt wird, geht aus ihr deutlich hervor: Dissoziations- oder Zerfallerscheinungen von Verbindungen mit leichtflüchtigen Bestandteilen (wasserhaltige Silikate, Carbonate etc.) bei hoher Temperatur und kleinen Drucken sind nicht maßgebend für die Beurteilung der Existenzfähigkeit der Verbindung bei derselben Temperatur, aber einem höheren Druck. Ein Schulbeispiel ist ja das von H. E. BOEKE<sup>1</sup> untersuchte System  $\text{CaO}-\text{CO}_2$  mit der Verbindung  $\text{CaCO}_3$ .

Von besonderem Interesse sind auch die T-X-Durchschnitte für konstanten Druck. Sie geben uns darüber Auskunft, was geschieht, wenn ein System des Typus  $\alpha 2$  unter konstantem Druck erhitzt wird.

Aus der VAN DER WAAL'schen Differentialgleichung folgt für konstanten Druck nachstehende Beziehung:

$$\left(\frac{dT}{dx_2}\right)_P = - \frac{(x_1 - x_2) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{PT}}{\eta_{1,2}}$$

Daraus ersieht man, daß die Schmelzlinie der Verbindung  $(V + L)$  im „Schmelzpunkt“ (Zusammensetzung der Schmelze = der Zusammensetzung der Verbindung) eine horizontale Tangente besitzt, da  $x_1 = x_2$  Nullwerden des Zählers bedingt. Bei konstantem Druck ist also tatsächlich der Punkt, wo Schmelze und damit koexistierende Verbindung im Gleichgewicht sind, ein ausgezeichneter maximaler Punkt der dazugehörigen Schmelzkurve. In den zwei Diagrammen (Fig. 7

<sup>1</sup> H. E. BOEKE, dies. Jahrb. 1912. I. 91.

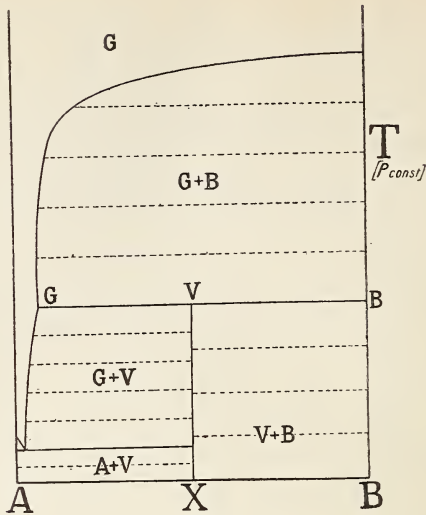


Fig. 7.

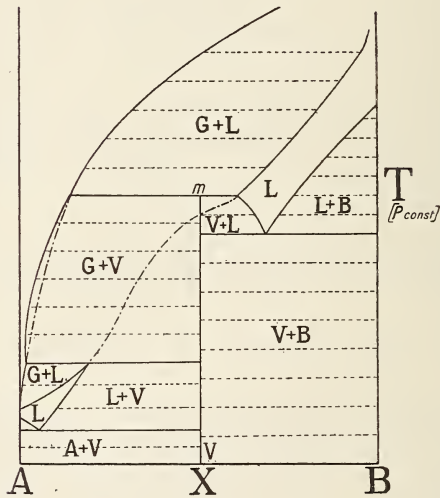


Fig. 8.

und 8), die wir gezeichnet haben, treten übrigens solche Schmelzpunkte nicht auf.

Fig. 8 gilt für den Druck  $P_1$  der Fig. 3. Erhitzen wir die Verbindung unter diesem Druck, so wird sie bei der zu  $m$  gehörigen Temperatur zu schmelzen beginnen. Die Schmelze

hat aber eine andere Zusammensetzung als die Verbindung, und der entstehende Dampf ist praktisch reines A.

Bei kleinen Drucken (z. B.  $P_2$  der Fig. 3) gilt die Fig. 7. Sie beherrscht die Erscheinungen, die beim Erhitzen einfacher wasserhaltiger Mineralien oder Karbonate vom Typus  $\alpha 2$  unter Atmosphärendruck statthaben. Bei einer gewissen Temperatur dissoziiert die Verbindung in B und Gas A. Findet stufenweise Dissoziation statt, so existieren zumeist verschiedene Verbindungen  $A_m B_n$ . Auf Komplikationen solcher Art gehen wir in dieser Abhandlung nicht ein.

### Typus $\alpha 2b$ . Dritter Typus.

Im zweiten Typus setzten wir voraus, daß ein Schmelzpunkt der Verbindung existiert, bei dem Flüssigkeit und Bodenkörper die gleiche Zusammensetzung besitzen. Bei Hydraten tritt aber sehr oft eine andere Erscheinung auf. Sie wandeln sich — häufig unterhalb ihres eigentlichen Schmelzpunktes — in wasserfreies Salz um. Mit fester Verbindung kann dann weder eine Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung noch ein ebensolcher Dampf koexistieren. Schon im ersten Typus erwähnten wir einen derartigen Fall. Jetzt aber wollen wir annehmen, daß der Umwandlungspunkt der Verbindung oberhalb der kritischen Temperatur  $p$  und  $q$  liege. Die Dreiphasenlinie der Verbindung schneidet somit die kritische Kurve. In der P-T-Figur 9 ist die metastabile Verlängerung der Kurve  $B + L + G$ , die zum metastabilen kritischen Endpunkt  $q$  führt, gezeichnet. Die Fig. 9 hat große Ähnlichkeit mit der Fig. 3, doch fehlt das Gebiet von  $E'$ . Die P-X-Projektion ist leicht verständlich (Fig. 10).  $U$  ist der Umwandlungspunkt des Systemes  $V + L + G$  in das System  $B + L + G$ . Bei niederer Temperatur ist mit höherem Dampfdruck das Dreiphasensystem  $V + L + G$  beständig, bei höherer Temperatur und niederem Dampfdruck ein Dreiphasensystem  $B + L + G$ . Wie in Fig. 9 sind auch hier metastabile Linien in Betracht gezogen. In den Zweiphasensystemen  $B + L$  und  $B + G$  ändern sich der Umwandlungsdruck und die Konzentration mit der Umwandlungstemperatur.  $UN$  und  $U'R$  sind die entsprechenden Projektionen. Wenn

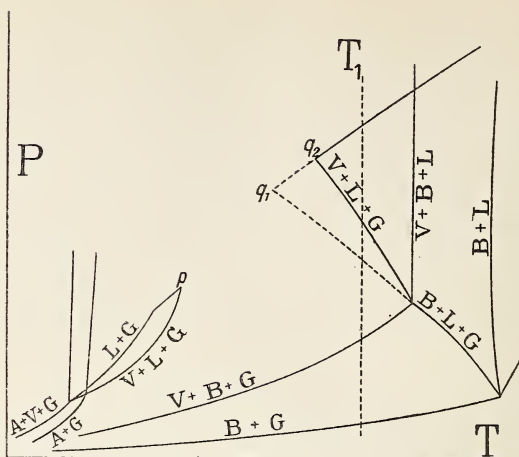


Fig. 9.

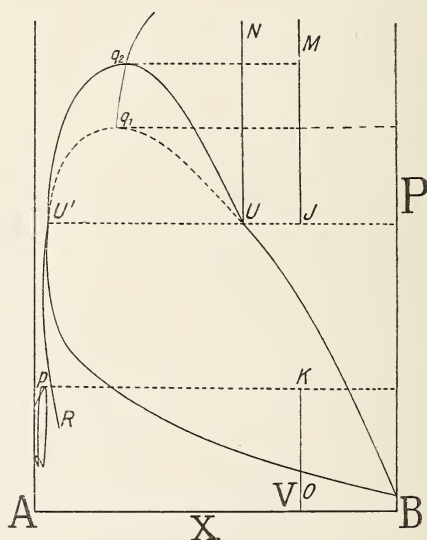


Fig. 10.

die Temperatur nur ein wenig größer als die zu  $U$  gehörige ist, muß der Druck schon sehr groß sein, der notwendig ist, um  $V$  zu erhalten. Andererseits ist bei etwas niedriger Temperatur der Druck schon sehr klein, welcher erforderlich ist, um das System  $G + V$  in das System  $B + V$  umzuwandeln.

Eine  $(P-X)_T$ -Figur, wo einer dieser Fälle noch im Bereich der Möglichkeiten liegt, ist gezeichnet (Fig. 11).

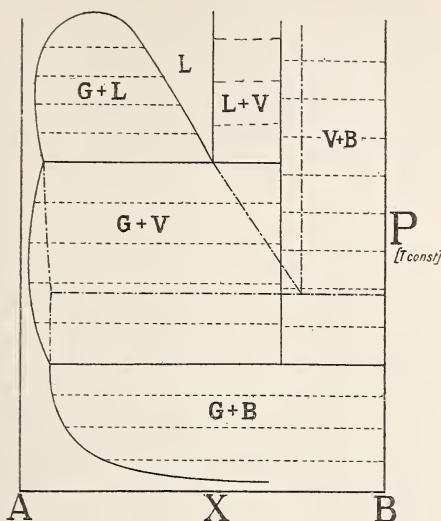


Fig. 11.

### Typus $\beta$ 3. Vierter Typus.

Unser vierter Typus ist ein ganz exzeptioneller Fall. Er wird hier aus zwei Gründen näher erörtert. Der Zweig der physikalischen Chemie, der die minerogenetischen und petrogenetischen Systeme behandelt, hat es mit den schwierigsten Kapiteln der Wissenschaft zu tun. Es ist das selbstverständlich, da in der rein experimentellen physikalischen Chemie zuerst die einfachen Fälle diskutiert und erforscht werden, während die Natur uns oft sehr komplizierte Fälle zu enträtseln gibt. Es mag daher gut sein, hier auch ein etwas komplizierteres System zu erörtern. Zudem ist es wohl möglich, daß gerade der behandelte Fall oder wenigstens eine Komplikation, die sich darauf zurückführen läßt, petrogenetisch von Bedeutung ist. Wir kommen später auf diese Vermutung zurück.

Folgende Voraussetzungen liegen dem Typus zugrunde. Eine stöchiometrische Verbindung zwischen A



für  $L + H + B$ , und  $U'O$ ,  $MW$  und  $NB$  den Umwandlungs-dreiphasenstreifen für  $G + H + B$ .

Von ganz besonderem Interesse sind hier die Durchschnitte für konstanten Druck oder konstante Temperatur. Fig. 13 ist ein  $(T-X)_P$ -Diagramm für einen Druck zwischen  $U$  und  $q_2$ . Fünf Zweiphasengebiete sind vorhanden, nämlich  $(G + L)$ ,  $(G + H)$ ,  $(L + B)$ ,  $(L + H)$ ,  $(H + B)$ . Die drei Einphasenfelder sind  $G$ ,  $L$  und  $H$ . Bei der Temperatur  $M$  können

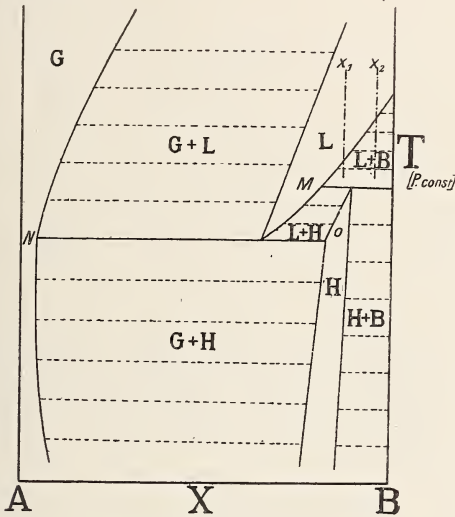


Fig. 13.

$L + B + H$  koexistieren, bei der Temperatur  $N$ :  $G + L + H$ . Eine Schmelze von der Zusammensetzung  $x_1$ , kühle sich unter konstantem Druck ab. Zuerst scheidet sich  $B$  aus. Bei der Temperatur  $M$  wandelt sich der Bodenkörper in  $H$  um. Oberhalb  $O$  ist die ganze Masse zu einem Mischkristall  $H$  erstarrt. Eine Schmelze von der Zusammensetzung  $x_2$  scheidet zuerst  $B$  aus, nachher wandelt sich ein Teil des  $B$  in  $H$  um. Das Enderstarrungsprodukt ist ein Gemisch von  $H + B$ . A-reiche Lösungen scheiden nur  $H$  aus unter gleichzeitigem oder nachfolgendem Verschwinden der flüssigen Phase.





Dann gehört hieher auch die große Gruppe der Carbonate. Die Carbonate bestehen ja aus einer zumeist schwerflüchtigen Komponente  $R''O$  und der sehr leichtflüchtigen Komponente  $CO_2$ , deren kritische Größen die folgenden sind:

$$\begin{aligned} T_k &= 31^\circ C, \\ P_k &= 73 \text{ Atmosphären.} \end{aligned}$$

Das physikalisch-chemisch am eingehendsten untersuchte Carbonat ist  $CaCO_3$ , und zwar der Calcit. Von E. H. BÜCHNER<sup>1</sup> ist das System  $CaCO_3-CO_2$  bis zur kritischen Temperatur des  $CO_2$  untersucht worden.  $CaCO_3$  ist in  $CO_2$  bei niederen Temperaturen und Drucken praktisch unlöslich. Von J. JOHNSTON<sup>2</sup> ist neuerdings die thermische Dissoziation von Calciumcarbonat mit großer Genauigkeit bis ca.  $900^\circ$  experimentell neu bestimmt worden. Die Dissoziation verläuft tatsächlich nur nach dem Schema  $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ . H. E. BOEKE<sup>3</sup> zeigte, daß Calciumcarbonat unter einem bestimmten Druck von  $CO_2$  unzersetzt schmilzt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $1289^\circ$  und 110 Atmosphären. „Gemischte Schmelzen von Calciumcarbonat und Calciumoxyd kristallisieren nach dem einfachen eutektischen Schema ohne intermediäre Verbindungen. Das Eutektikum liegt bei  $1218^\circ$  und einer Zusammensetzung von 91 %  $CaCO_3$  9 %  $CaO$ .“  $CaO$  hat einen sehr hohen Schmelzpunkt, der noch nicht bestimmt werden konnte. Im elektrischen Ofen schmilzt es und erstarrt zu kubischen Kristallen von der Dichte 3,316 (bei  $25^\circ$ )<sup>4</sup>. Bei  $2000^\circ$  ist der Dampfdruck noch sehr gering. Alle diese Daten zeigen, daß, wenn im noch unbekanntem Teil keine Entmischungsercheinungen auftreten, das System  $CaO-CO_2$  ein ausgezeichnetes Beispiel des zweiten besprochenen Typus ist.

Über die Bildung von Hydraten nichtsilikatischer Salze aus wässrigen Lösungen von  $0-100^\circ$  sind wir in vielen Fällen genügend orientiert. Nur wenig wissen wir über die Existenzfähigkeit dieser Hydrate bei höheren Temperaturen und Drucken. Ein bis zum ersten kritischen Endpunkt

<sup>1</sup> E. H. BÜCHNER, Zeitschr. f. phys. Chem. 1906. 54. 674.

<sup>2</sup> J. JOHNSTON, Journ. Amer. Chem. Soc. 1910. 32. 938.

<sup>3</sup> H. E. BOEKE, dies. Jahrb. 1912. I, 91; ferner Mitt. nat. Ges. zu Halle. 3. 1913.

<sup>4</sup> A. L. DAY, TSCHERM. Min. Mitt. 1907. 26. 177.

ausgearbeitetes Beispiel ist das System  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>. Wir wissen, daß viele Hydrate vor Erreichung des ersten kritischen Endpunktes instabil werden. Unser erster Typus in mannigfacher Komplikation wird daher der weitaus häufigste sein. Aus der Gruppe der wasserhaltigen Mineralien interessieren den Petrographen am meisten die Silikate. Es ist klar, daß hier sehr komplizierte Systeme vorliegen; wir haben beispielsweise bis jetzt noch absolut keine Kenntnis, ob im flüssigen Zustand in diesen Systemen unbeschränkte Mischbarkeit vorhanden ist. Sicher ist nur, daß, wie auch die Systeme im speziellen beschaffen sind, eine physikalisch-chemische Untersuchung im Prinzip von den in dieser Abhandlung angewandten Gesichtspunkten ausgehen muß. Die wenigen besprochenen, einfachen Typen sind bloß orientierende Schemas; die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen muß experimentell gefunden werden. Bis jetzt besitzen wir nur einige Versuche bei höheren Temperaturen bei Gegenwart von Wasser Silikate oder Alumosilikate darzustellen. Diese Versuche findet man in einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>2</sup> zusammengestellt. Es ist immerhin bemerkenswert, daß bis jetzt zwischen 300° und 500° meistens wasserfreie Silikate erhalten wurden. Allerdings haben wir in den meisten Fällen keine Sicherheit, ob stabile oder labile Produkte vorliegen; das häufige Auftreten der Feldspäte im Bodenkörper scheint aber doch darauf hinzudeuten, daß diese Temperaturen für einige der oben erwähnten Mineralien zu hoch sind. Zudem sind beispielsweise von C. DÖLTER mehrere Zeolithe bei Temperaturen zwischen 100° und 200° erhalten worden. Viele dieser petrogenetischen Systeme werden daher insofern auch dem ersten Typus ähnlich sein, als vielleicht die Dreiphasenlinie des wasserhaltigen Silikates vor Erreichung des ersten kritischen Endpunktes instabil wird.

Dennoch ist die Möglichkeit der Bildung wasserhaltiger Mineralien oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers sicher vorhanden. Ohne Zweifel sind viele Glimmer und Hornblenden bei viel höheren Temperaturen gebildet worden.

<sup>1</sup> J. P. WUITE, Dissertation Amsterdam und Zeitschr. f. phys. Chem. 86. 349. 1914.

<sup>2</sup> P. NIGGLI, G. W. MOREY, Zeitschr. f. anorg. Chem. 83. 1913. 369.

Beide Mineralien konnten auch scheinbar oberhalb 370° in Gegenwart von Wasser experimentell dargestellt werden. Ähnliche Verhältnisse, wie sie in den einfachen Typen II, III und IV zum Ausdruck kommen, können daher diesen Systemen zugrunde liegen.

Hornblenden und Augite zeigen in chemischer Beziehung weitgehende Übereinstimmung, und mannigfache genetische Beziehungen verknüpfen die beiden petrographisch so wichtigen Mineralien. Aus trockenem Schmelzfluß ohne Mithilfe von Mineralisatoren wird immer Augit erhalten. In den Hornblenden scheinen Wasser und zum Teil Flußsäure vorhanden zu sein. Die sorgfältig ausgeführten Analysen, die PENFIELD<sup>1</sup>, STANLEY<sup>1</sup> und BLASDALE<sup>2</sup> veröffentlichten, zeigten, daß Aktinolit, gewöhnliche Hornblende, Tremolit und Glaukophan stets Wasser, oft bis zu 2,5%, enthalten.

Über die Rolle dieses Wassers orientiert eine Arbeit von E. T. ALLEN und J. K. CLEMENT<sup>3</sup>. Das Wasser des Tremolites wird mit steigender Temperatur allmählich und kontinuierlich abgegeben. Eine stärkere Abgabe findet erst oberhalb 850° statt. Die optischen Eigenschaften ändern sich nur wenig. Das Wasser wird daher nicht als chemisch gebunden, sondern als in fester Lösung vorhanden betrachtet. Tremolit, der bei 933° 47,7% seines ursprünglichen Wassergehaltes verloren hatte, wurde in einer Bombe in Gegenwart von Wasser 6 Tage lang auf 400° erhitzt. Nachher zeigte er einen Wassergehalt von 2,15%, während die ursprüngliche Menge 2,31% war! Die Reversibilität des Prozesses scheint daher möglich zu sein. Noch ist es allerdings nicht gelungen, die spektroskopischen Erscheinungen mit dieser Annahme in Übereinstimmung zu bringen.

Auch Augite enthalten hie und da Wasser; allein die Bildung aus trockenem Schmelzfluß zeigt zur Genüge, daß Wasser hier keine essentielle Rolle spielt. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß es K. v. CHRUSTSCHOFF<sup>4</sup> offenbar gelungen ist aus komplizierten wässerigen Lösungen und

<sup>1</sup> PENFIELD, STANLEY, Amer. Journ. Sc. **23**. 23. 1907.

<sup>2</sup> BLASDALE, Bull. Dept. of Geol. Univ. of Calif. II. No. 11. p. 333. 1908.

<sup>3</sup> ALLEN and CLEMENT, Amer. Journ. Sc. **26**. 101. 1908.

<sup>4</sup> v. CHRUSTSCHOFF, dies. Jahrb. II. 1891. 86.

mannigfaltigen Bodenkörpern bei 550° Hornblende synthetisch darzustellen, währenddem die Versuche mit trockenen Schmelzflüssen fehlschlügen.

Viele Hornblenden scheinen oberhalb 1000—1100° unbeständig zu sein, aus der Schmelze erhält man nie Hornblende wohl aber Augit. Man könnte daher vermuten, daß Augite und Hornblenden dimorphe Mineralien sind, mit einem Umwandlungspunkt, der sicherlich unterhalb 1000° liegt, und mit der Eigentümlichkeit, daß die eine Form (Hornblende) Wasser in fester Lösung besitzt, wodurch sie besonders stabilisiert wird<sup>1</sup>. Wenn wir nur ein binäres System in Betracht ziehen, also von den Komplikationen absehen, die durch isomorphe Vertretung der Metasilikate hervorgerufen werden, könnten unter Umständen Wasser—Hornblende—Augit ein System analog unserem vierten Typus bilden. [A = H<sub>2</sub>O, H = Hornblende, B = Augit.] Diagramme, wie unsere Fig. 13 und 14, wären dann von besonderer Wichtigkeit. Fig. 13 ist ein T-X-Durchschnitt für einen konstanten, relativ hohen Druck. Denken wir uns ein abyssisches, wasserhaltiges Magma, das in Abkühlung begriffen ist. Zuerst würde sich Augit ausscheiden. Bei etwas tieferen Temperaturen wäre die Möglichkeit vorhanden, daß sich Hornblende aus der Schmelzlösung ausscheiden kann. Ein Teil des schon gebildeten Augites müßte sich dann in Hornblende umwandeln. Fig. 15 ist ein P-X-Durchschnitt für konstante Temperatur. Ein Magma mag an die Erdoberfläche treten. Während unter hohem Druck die Bildung der Hornblende möglich war, verschwindet diese Möglichkeit bei kleinem Druck und beim Entweichen des Wassers. Ein Teil der eventuell schon gebildeten Hornblende wandelt sich in Augit um, oder beim vollständigen Entweichen des Wassers und genügender Umwandlungsgeschwindigkeit, die Gesamtmenge. Wird umgekehrt Augit bei Gegenwart von Wasser Druck unterworfen, so sollte Umwandlung in Hornblende stattfinden. Wenn unsere Annahmen richtig sind, wäre daher Hornblende zu erwarten:

<sup>1</sup> Es mag erinnert werden, daß ALLEN, WRIGHT und CLEMENT (Amer. Journ. of Sc. 22. 1906. 385) glauben, daß die einzig stabile Form von MgSiO<sub>3</sub> unter Atmosphärendruck der monokline Augit sei. Die Amphibolformen sollen im Verhältnis der Monotropie dazu stehen.

1. in Tiefengesteinen, und zwar oft mit der Beziehung Augit → Hornblende;
2. in Mesogesteinen der kristallinen Schiefer, ebenfalls mit der Beziehung Augit → Hornblende;

Augit sollte sich vorfinden:

1. in Tiefengesteinen, wo ja oft seine Kristallisation unterbrochen werden kann, bevor Hornblende ausgeschieden wird. Die Beziehung Augit → Hornblende als Umwandlung im festen Zustand kann erwartet werden;
2. in Ergußgesteinen mit der Beziehung Hornblende → Augit;
3. in Katagesteinen der kristallinen Schiefer, wo hohe Temperatur maßgebend ist, mit der Beziehung Hornblende → Augit.

Daß das natürliche Vorkommen von Hornblende und Augit diesen Beziehungen entspricht, ist wohlbekannt<sup>1</sup>.

Beispielsweise haben F. BECKE<sup>2</sup> und H. S. WASHINGTON<sup>3</sup> die magmatischen Änderungen von Biotit und Hornblende einläßlich studiert. WASHINGTON kommt zum Schluß, daß Hornblende und Biotit sich hauptsächlich in Tiefengesteinen unverändert vorfinden, und daß an ihre Stelle in Ergußgesteinen Augit und Magnetit treten. Die Häufigkeit und Menge der Umwandlung scheint im umgekehrten Verhältnis zur Menge der Glasbasis in Ergußgesteinen zu stehen; d. h. je schneller die Abkühlung, um so geringer die Menge, die umgewandelt werden kann. (Zeiterscheinung.) Je größer die Resorption der Hornblende ist, um so mehr Augit findet sich in der Grundmasse; ein deutlicher Beweis, daß an Stelle von Hornblende tatsächlich Augit tritt. „Eine Verkleinerung des Druckes, verbunden mit hoher Temperatur und eine gewisse Dauer dieser Bedingungen sind die notwendigen Ursachen der Resorption von Hornblenden und Biotiten in magmatischen Gesteinen.“

F. BECKE<sup>4</sup> hat die gegenseitigen Beziehungen der Mine-

<sup>1</sup> Es soll aber von neuem darauf hingewiesen werden, daß durch Vergrößerung der Komponentenzahl wesentlich andere Verhältnisse (beispielsweise langandauernde gleichzeitige Kristallisation) eintreten können.

<sup>2</sup> F. BECKE, TSCHERM. Min.-petr. Mitt. 16. 1897. 327.

<sup>3</sup> H. S. WASHINGTON, Journ. of Geol. 4. No. 3. 1896. 257.

<sup>4</sup> F. BECKE, TSCHERM. Min.-petr. Mitt. 16. 1897. 327.

ralien zueinander in einem Diagramm zum Ausdruck gebracht. Die Erscheinungen der randlichen Umwandlung von Augit in Hornblende in Tiefen- und Ganggesteinen ist so bekannt, daß nur auf ein kürzlich beschriebenes Beispiel hingewiesen werden braucht. L. V. PIRSSON<sup>1</sup> beschreibt einen Augit eines Alkalisyenites der Tripyrämid Mountain, der vollkommen von Hornblende umwachsen ist. Beide scheinen sich aus der magmatischen Lösung ausgeschieden zu haben und zwar in der Reihenfolge Augit → Hornblende. In den Monzoniten ebendasselbst findet man gleichfalls Kerne gewöhnlichen Augites umwachsen von gewöhnlicher Hornblende. Die Uralitisierungsprozesse im „festen Zustand“ sind wohlbekannt.

LACROIX<sup>2</sup> teilte mit, daß in den Hornblendebomben der Basalte von Montaudou (Puy-de-Dôme) die Hornblendekristalle durch die magmatische Wirkung der Basaltlava in Augit umgewandelt sind unter Ausscheidung von Eisenerzen.

Nach V. M. GOLDSCHMIDT<sup>3</sup> wird im Kristianiagebiet Pyroxen in der äußeren Kontaktzone durch Amphibol ersetzt. Andererseits konnte Amphibol auch in der inneren Kontaktzone entstehen, sofern ein genügender Druck vorhanden war.

Selbstverständlich sind diese Übereinstimmungen weit davon entfernt, ein Beweis zu sein, daß Augit—Hornblende—Wasser ein System analog dem vierten Typus sind, wissen wir doch nicht einmal, ob beide Formen monotropes oder enantiotropes Verhalten aufweisen. Der Umstand, daß in den Hornblenden Wasser vorhanden ist, und zwar wenigstens wahrscheinlich in Form von fester Lösung, nötigt uns aber Verhältnisse in Betracht zu ziehen, wie sie in unseren Diagrammen zum Ausdruck kommen. Daß schon eine einfache Gegenüberstellung mit unserem Typus 4 neue zu prüfende Gesichtspunkte liefert, ist ein Zeichen der Brauchbarkeit unserer Vorstellungen. Ob tatsächlich Silikate sehr oft das Wasser nur fest gelöst enthalten, wie verschiedene Forscher glauben<sup>4</sup>, wird die Zukunft lehren.

<sup>1</sup> L. V. PIRSSON, Amer. Journ. of Sc. 31. 405. 1911.

<sup>2</sup> A. LACROIX, Minéralogie d. 1. France. 1. 1893—95. p. 668.

<sup>3</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, Die Kontaktmet. Kristianiagebiet. Krist. 1911. 202.

<sup>4</sup> Siehe auch A. BRUN, Bull. soc. min. franç. 1913.

**Zusammenfassung:** Es sind in dieser Arbeit einige Vorstellungen entwickelt worden, die uns gestatten, einen Überblick über Vorgänge zu erlangen, die sich in binären Systemen extrem schwer- und leichtflüchtiger Komponenten abspielen, wenn Verbindungen oder feste Lösungen auftreten. Auf minerogenetische oder petrogenetische Systeme dieser Art ist mit Nachdruck aufmerksam gemacht worden, bloß vermutungsweise ist ein solches System mit einem abgeleiteten Spezialfall in Beziehung gebracht worden. Es mag der Hoffnung Ausdruck gegeben werden, daß das Studium der schematischen Fälle gerade für die experimentelle Inangriffnahme der zur Diskussion stehenden Probleme von Interesse ist, weil man sich mit ihrer Hilfe zum voraus über den Einfluß von Temperatur, Druck und Konzentration orientieren kann.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [1914\\_2](#)

Autor(en)/Author(s): Niggli Paul

Artikel/Article: [Über Verbindungen von extrem leichtflüchtigen mit extrem schwerflüchtigen Komponenten in besonderer Berücksichtigung minerogenetischer Probleme. 69-99](#)