

Smn 140-64

Dittler E. und Lasch H.

**Neue
synthetische Untersuchungen in der Feldspatgruppe**

Von

Emil Dittler und Hans Lasch

(Mit 14 Textfiguren und 5 Tafeln)

Aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung I, 140. Band, 8. Heft, 1931

Wien 1931

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Neue synthetische Untersuchungen in der Feldspatgruppe

Von

Emil Dittler und Hans Lasch

(Mit 14 Textfiguren und 5 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1931)

Die Frage der Mischkrystallbildung Celsian-Orthoklas und Strontianorthit-Orthoklas ist noch wenig geklärt. Die ersten synthetischen Versuche stammen von F. Fouqué und A. Michel-Lévy.¹ Weiters hat im Jahre 1911 E. Dittler² versucht, synthetische Mischkrystalle von Barium- und Strontiumfeldspäten mit Orthoklas aus dem Schmelzfluß herzustellen, doch waren die erhaltenen Krystalle viel zu klein, als daß ausreichende Daten gesammelt werden konnten, aus denen auf eine kontinuierliche Änderung der physikalischen Eigenschaften mit der chemischen Zusammensetzung geschlossen werden konnte. Auf Grund der Arbeit von A. S. Ginsberg³ und der inzwischen durch P. Eskola⁴ bekannt gewordenen Eigenschaften des reinen synthetischen Barium- und Strontianorthits sollte die Frage der Mischkrystallbildung dieser Feldspäte mit Orthoklas neuerlich geprüft werden.⁵

Der Celsian ist nicht isomorph mit den triklinen Feldspäten der Albit-Anorthitreihe und vermag nach J. H. L. Vogt⁶ nur in begrenztem Maße in das Plagioklasmolekül einzutreten. Der Orthoklas hingegen ist verhältnismäßig reicher an BaO als die Plagioklase, wie aus den Analysenzusammenstellungen im C. Doelter'schen Handbuch der Mineralchemie hervorgeht; speziell die Sanidine sind häufig durch einen hohen Bariumgehalt (bis über 20% BaO) charakterisiert.⁷ Nach H. S. Washington⁸ geht der Bariumgehalt in den foyaitischen und theralitischen Eruptivgesteinen parallel jenem an Orthoklas, der Strontiumgehalt hingegen jenem an Plagioklas.

¹ F. Fouqué und A. Michel-Lévy, *Synthèse de minér. et roch.* 146. Paris, 1882.

² E. Dittler, *Tscherm. Min.-petrogr. Mitteil.*, 30, 122, 1911.

³ A. S. Ginsberg, *Ann. de l'Inst. Polytechn. Pierre le Grand à Petrograde*. XXIII., 1915.

⁴ P. Eskola, *Amer. Journ. of Science*. 5. Serie, 3-4, 331, 1922.

⁵ Siehe auch: E. Dittler und H. Lasch, *Akademischer Anzeiger* Nr. 18, Wien, 1930.

⁶ J. H. L. Vogt, *The physical chemistry of the magmatic differentiation of the igneous rocks. II. On the feldspar diagramm Or-Ab-An*. Skrifter utgitt av de Norske Vid. Akad. i Oslo. I. Mat. Naturv. Kl. Nr. 4, 45, Oslo, 1926.

⁷ J. H. L. Vogt, *loc. cit.*

⁸ H. S. Washington, *N. Jhb. f. Miner. u. Geol.*, I, 178, 1925.

Die Erstarrungsgesteine enthalten durchschnittlich etwa 0·090% Bariumoxyd und 0·030% Strontiumoxyd. Die Mengen dieser Oxyde können jedoch auch größer sein. So wurde in einem alkalireichen atlantischen Gestein von Wyoming, U.S.A., ein Gehalt von 1·100% BaO und 0·300% SrO festgestellt.¹ Die relative Verbreitung des Bariums ist etwa dreimal so groß wie die des Strontiums. Der geringe Bariumgehalt anorthitreicher Eruptivgesteine ist als Celsian im Feldspatmolekül enthalten, man hat aber Barium auch in Glimmern (bis 60% BaO) und in Augiten nachgewiesen. Besonders charakteristisch ist der Umstand, daß das Barium sehr häufig in kaliumhaltigen sauren Gesteinen zu finden ist, während es in den entsprechenden Natrongesteinen weit seltener angetroffen wird.² Das Barium ist in den bei hoher Temperatur ausgeschiedenen kalireichen Eruptivgesteinen vorhanden, während es in den magmatischen Restlagen, z. B. in den Pegmatiten, so gut wie ganz fehlt. Andererseits findet man den Bariumfeldspat im Kontakthof granitischer Gesteine und schließlich, offenbar hydrothermal entstanden, in Mischkrystallen mit Orthoklas als Hyalophan, wie überhaupt Barium in hydrothermalen Mineralgesellschaften häufig ist. Was das Strontium betrifft, so enthalten mittelsaure bis basische Gesteine verhältnismäßig mehr Strontium wie Barium.

Der Grund hierfür wäre nach J. H. L. Vogt³: »that these rocks have been formed by a repeated differentiation in the protodirection with enrichment a. o. of the first crystallizing orthoklase, and that the Celsian-component has been concentrated just in this orthoklase«. Während sich der Eintritt des Kaliums in das Albitgitter morphotropisch verhältnismäßig stark geltend macht, indem eine ganz beträchtliche Vergrößerung der Gitterdimensionen, insbesondere der *a*-Achse, eintritt, äußert sich der Eintritt des Ba-Ions an Stelle des K-Ions nur in einer relativ geringen Vergrößerung der Gitterdimensionen.

Nach E. Schiebold⁴ ergeben sich folgende Werte der Kantenlängen (a_0 , b_0 , c_0) des Elementarkörpers in Å:

Adular $a_0 = 8\cdot61$	$b_0 = 13\cdot07$	$c_0 = 7\cdot26$
Celsian $a_0 = 8\cdot60$	$b_0 = 13\cdot10$	$c_0 = 7\cdot25$

(Extrapolierte Werte.)

Dieses morphotropische Verhalten steht nach E. Schiebold⁵ im Einklang mit den neueren Werten der Ionenwirkungssphären in Krystallen, die nach V. M. Goldschmidt⁶ beim $\text{Na}^+ = 0\cdot98 \text{ \AA}$; $\text{K}^+ = 1\cdot33 \text{ \AA}$; $\text{Ca}^{++} = 1\cdot06 \text{ \AA}$; $\text{Ba}^{++} = 1\cdot43 \text{ \AA}$ und $\text{Sr}^{++} = 1\cdot27 \text{ \AA}$ betragen. Danach müßte der Celsian mit dem Orthoklas tatsächlich sehr viel leichter Mischkrystalle bilden können, als dies beim Anorthit der Fall ist, was mineralogisch ja durch die Existenz der Hyalophane bestätigt wird. Nach W. Eitel⁷ müßte zwischen Celsian

¹ H. S. Washington, Franklin Inst., 190, 767, 1920.

² G. Berg, Vorkommen und Geochemie mineralischer Rohstoffe. 147, 1929.

³ J. H. L. Vogt, loc. cit.

⁴ E. Schiebold, Zentralbl. f. Min. 378, 1929, und »Die Naturwissenschaften«, 31, 706, 1930.

⁵ Derselbe, loc. cit.

⁶ V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteil.-Ges. d. Elemente. Kristiania, 1923 u. 1924.

⁷ W. Eitel, Phys. Chemie der Silikate. 342, 1929.

und Orthoklas sogar eine lückenlose Mischkrystallreihe vorliegen. Auf die strukturelle Ähnlichkeit zwischen Celsian und Orthoklas hat neuerdings auch A. Hadding¹ aufmerksam gemacht. Die Atomvolumina von K und Si stimmen nach E. T. Wherry² mit denen von Ba und Al überein.

Genau so wie bei Albit und Anorthit ersetzen sich in den hier behandelten Mischfeldspäten Ionen verschiedener Wertigkeit unter Wiederherstellung des Valenzelektronengleichgewichts. Ba⁺⁺ des Celsian und Sr⁺⁺ des Strontiumanorthits werden durch K⁺ des Orthoklases ersetzt, welcher Substitution ein Austausch von Al⁺⁺⁺ durch Si⁺⁺⁺ parallel geht, wodurch die Gesamtzahl positiver Wertigkeiten ebenso wie die Kationen- und Anionenzahl erhalten bleiben;³ so wie bei den Plagioklasen bekanntlich Na⁺ und Si⁺⁺⁺ der Summe Ca⁺⁺ und Al⁺⁺⁺, entsprechen K⁺ und Si⁺⁺⁺ im Orthoklas Ba⁺⁺ und Al⁺⁺⁺ im Celsian. Die drei- und vierwertigen Komponenten innerhalb der Sauerstoffpackung sind es, welche die Ungleichheit beim Einbau von ein- und zweiwertigen Ionen kompensieren; die drei- und vierwertigen Ionen besitzen eine den ein- und zweiwertigen Ionen entgegengesetzte Wirkung (Pauling'sches Prinzip). Da das Sr-Ion in seinem Wirkungsbereich dem K-Ion noch näher steht wie das Ba-Ion, müßten die Unterschiede in den Gitterdimensionen des Strontiumanorthits und Orthoklases noch geringer sein und wenn auch bisher Mischkrystalle dieser beiden Feldspäte in der Natur fehlen, so ergibt doch das Experiment, daß eine ziemlich weitgehende Mischbarkeit dieser Feldspäte möglich ist.

Ein weiteres Ziel unserer Arbeit war die Ausführung synthetischer Versuche betreffs weiterer Klärung der Anemousitfrage und die Untersuchung jener anorthitreichen Endglieder aus der Reihe Anorthit-Carnegieit, welche schon N. L. Bowen⁴ kurz beschrieben hat.

Die Plagioklase wären normal als ein Dreistoffsystem An:Ab:Or aufzufassen; sie können jedoch, welche Frage allerdings noch strittig ist, durch Aufnahme des Nephelinmolekels auch als ein Vierstoffsystem gedeutet werden. Optisch behandeln wir die Plagioklase jedenfalls bisher stets nur als Mischkrystalle zweier Komponenten und weder der Einfluß des Or- noch des Ne-Molekels auf die Optik ist uns bekannt. Der Kalifeldspatgehalt beträgt in den meisten Plagioklasen weniger als 10⁰/₀, wobei der Kaligehalt mit Anwachsen der An-Komponente sinkt. Reiner Anorthit nimmt, wie E. Dittler⁵ experimentell zeigen konnte, nur wenige Prozente des Orthoklasmolekels auf. Die ternäre Mischkrystallbildung An:Ab:Or

¹ A. Hadding, Lunds. Univ. Årsskr., N. F., Avd. 2, 17, 1921, ref. b. W. Eitel, loc. cit.

² E. T. Wherry, Amer. Mineral., 8, 1—8, 1923. Siehe auch F. Machatschki, Forsch. u. Fortschritte, 32, 418, 1930.

³ Siehe hiezu F. Machatschki, Krystalchemie und Silikate. Forsch. u. Fortschritte, 418, 1930.

⁴ N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sci. XXXIII, 551, 1912.

⁵ E. Dittler, Tchern. Min.-petrogr. Mitteil., XXIX, 309, 1910.

wird in dem Falle besonders kompliziert als sie durch den Hinzutritt des $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ -Molekels als Carnegieit (trikline β -Phase) eine quaternäre wird. F. E. Wright und H. S. Washington¹ beschrieben einen triklinen Feldspat von Linosa östlich von Tunis, welcher etwa Labradorzusammensetzung besaß und für den sie auf Grund eines Defizites an SiO_2 einen Gehalt an der triklinen Carnegieitkomponente von 5% berechneten. Sie nannten diesen ungewöhnlich zusammengesetzten Plagioklas Anemousit. Über die Optik dieser Mischfeldspate ist jedoch noch recht wenig bekannt. Nach den synthetischen Untersuchungen N. L. Bowen's² nimmt der Anorthit maximal nur etwa 2 Gewichtsprozent Carnegieit auf. L. Ahlers³ schließt auf Grund von Dichtemessungen, daß in den basischen Feldspaten der Plagioklasreihe das Carnegieitmolekül ziemlich häufig beteiligt sei; F. Becke und W. Eitel⁴ dagegen nehmen das Gegenteil an, weil sie der Meinung sind, daß in der Optik der Plagioklasse sich sonst wohl viel größere Abweichungen bemerkbar machen müßten.

Eine experimentell-synthetische Bearbeitung aller dieser hier angeschnittenen Fragen schien um so aussichtsreicher, als es E. Schiebold⁵ in letzter Zeit unternommen hat, die Struktur der Feldspäte recht weitgehend zu klären.

E. Schiebold in Leipzig übernahm auch in freundlichster Weise die röntgenographische Untersuchung unserer synthetischen Präparate, wofür ihm bestens gedankt sei. Die Ergebnisse seiner Arbeit werden in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt werden. Ebenso möchten wir an dieser Stelle der Akademie der Wissenschaften in Wien für ihre Bereitwilligkeit danken, mit der sie die kostspielige Ausführung der Experimente, insbesondere die Beschaffung des für die Elektroöfen nötigen Platins und Rhodiums ermöglichte.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für die Synthesen wurden benutzt:

Reinstes Siliciumdioxid von E. Merck, Darmstadt; mit 14·46% H_2O .

Reinstes Aluminiumoxyd, sicc., von E. Merck, Darmstadt.

Reinstes Barium-, Strontium- und Calciumcarbonat, gefällt, von E. Merck, Darmstadt.

Reinstes Kaliumcarbonat von C. A. F. Kahlbaum, Adlershof; bei 100° getrocknet und in paraffinierten Flaschen aufbewahrt (an

¹ F. E. Wright und H. S. Washington, Amer. Journ. of Sci., 29, 52 bis 70, 1910.

² N. L. Bowen, loc. cit.

³ L. Ahlers, Zeitschr. f. Kryst., 59, 329, 1924.

⁴ W. Eitel und E. Boeke, Phys.-chem. Petrogr. 266, 1923.

⁵ E. Schiebold, loc. cit.

Stelle von Kaliumcarbonat kann nach einem Vorschlage N. L. Bowens¹ auch reinstes Kaliumbicarbonat KHCO_3 verwendet werden).

Reinstes Natriumcarbonat calcin. (wasserfrei) von E. Merck, Darmstadt.

Die stöchiometrisch berechneten Mengen der Oxyde, beziehungsweise Carbonate, wurden in der Mischtrommel gut gemischt und zunächst im Danubiagasofen² bei allmählich steigender Temperatur von 800 bis 1200° C. durch 4 bis 6 Stunden vorgesintert, die gesinterten Proben wurden im Stahlmörser zerstoßen, in einer Achatschale zu feinem Pulver zerrieben, in Tiegeln aus Elektrokohle in Mengen von etwa 80 bis 100 g in einem elektrischen Kurzschlußofen niedergeschmolzen und durch zirka 20 Stunden langsam abgekühlt (Temperaturfall pro Stunde höchstens 100 bis 150° C.). Nach Entfernung der 2 bis 3 mm dicken graphitischen Schmelzrinde erhielt man ein dichtes Aggregat 5 bis 10 mm großer Krystalle, deren Durchmesser mit steigendem Orthoklaszusatz rasch bis auf 0.2 bis 0.3 mm sank.

Eine Reduktion im Tiegelinnern hatte nicht stattgefunden. Zur Erzielung möglichst analysierbarer Krystalle ging man von folgenden Erwägungen aus: Nach G. Tamann³ ist die Krystallbildung das Ergebnis zweier Einzeltvorgänge, der Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit. Überwiegt in der Schmelze die Keimbildung, so gelangt man zwar zu kleineren Krystallen, aber sie sind, in Silikatschmelzen wenigstens, besser ausgebildet und zu optischen Messungen besser verwendbar als die wenigen großen Krystalle, die man erhält, wenn man die Wachstumsgeschwindigkeit überwiegen läßt. Es resultieren dann lange meist nach der *c*-Achse entwickelte Individuen, die häufig Sphärolithe bilden und für die optische Indizierung meist wenig brauchbar sind. Ob der eine oder andere Vorgang stattfindet, hängt von der Versuchstemperatur ab. Niedere Temperatur begünstigt den ersteren Vorgang, hohe Temperatur den letzteren. Gute Krystallbildung wurde auch dadurch erreicht, daß man die Schmelzen der Mischfeldspate zunächst glasig erstarren ließ und hierauf das zu Pulver gemahlene Glas möglichst lange bei etwa 1000 bis 1300° C., also noch einige 100° unter dem Schmelzpunkt der höher schmelzenden Komponente, im elektrischen Widerstandsofen krystallisieren ließ.

Aus dem unter dem Mikroskop herauspräparierten, von Grundmasse freien Material wurden Dünnschliffe gefertigt und etwa 0.3 bis 0.6 g zur Dichtebestimmung und zur Analyse entnommen. Mischkrystalle mit mehr als 30 Molprozent Orthoklas wurden

¹ N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sci. XVIII, 302, 1929.

² In einem solchen Ofen erreicht man bei 2 bis 2.5 Atm. Druckluft eine Temperatur bis 1600° C.

³ G. Tamann, Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, und B. Lange, Sprechsaal f. Keramik usw. Nr. 34, 1929.

mittels Mineralisatoren (Kaliumwolframat, Kaliummetavanadinat) herzustellen versucht; sie eigneten sich aber nur mehr für mikroskopische Untersuchungen, Gleichgewichte konnten infolge der bereits merklichen Glasbildung nicht studiert werden. In der Reihe Anorthit—Nephelin war es nicht möglich, Mischkrystalle mit Nephelinausscheidung zur Krystallisation zu bringen, es schieden sich vielmehr stets anorthitreiche Plagioklase aus.

Nach den von N. L. Bowen¹ angegebenen Vorsichtsmaßregeln fügte man zu den Schmelzgemischen immer einen kleinen Überschuß an Kaliumcarbonat, beziehungsweise Natriumcarbonat (etwa 1 bis 2% der der betreffenden Mischung entsprechenden Alkalicarbonatmenge) bei jedem neuen Versuch hinzu, um die bei hoher Temperatur verdampfenden Reagentien zu ersetzen. Das Na₂O ist nach F. C. Kracek² nur wenig flüchtig in Mischungen mit einem Überschuß von 60% SiO₂, was auch wir bestätigen konnten.

Große Schwierigkeiten machte die genaue Ermittlung der Schmelztemperaturen der Ba- und Sr-reichen Mischfeldspäte, welche sämtlich über 1500 bis 1600° C. schmelzen. Die Schmelzpunkte der reinen Barium- und Strontiumfeldspäte liegen nach P. Eskola³ über 1700° C. Um so hohe Temperaturen zu erzielen, konstruierten J. B. Ferguson und H. E. Merwin⁴ einen Kaskadenofen, der mit einer Innenheizung durch einen 0·5 mm starken Platin-Rhodiumdraht (40% Rh) versehen war, mit welcher eine äußere Hilfwicklung aus 0·8 mm starkem, reinem Platindraht zusammenwirkte. N. L. Bowen gebrauchte bis zu Temperaturen von 1700° C. Innenwicklungsöfen mit einem Heizdraht aus Platin mit 40, beziehungsweise 10% Rhodium, wie sie erstmalig von J. W. Greig⁵ beschrieben wurden. Für unsere Zwecke diente ein Ofen mit einem Rohr aus hochfeuerfestem Alundum, das mit einer Wicklung von Platindraht (0·3 mm Durchm.), beziehungsweise Rhodiumdraht umgeben war. Im Innern des Rohres befand sich eine Wicklung aus Platin-Rhodium (10% Rh). Die Präparate lagen während des Versuches auf einer Aufhängevorrichtung aus reinem Rhodiumdraht oder auf einem Magnesiaschiffchen mit Platinfütterung. Derartige kleine Mikroskopöfen, mit denen man zirka 1600° C. erreichen kann, erzeugt Universitätsmechaniker K. Karaschek in Wien. Die Temperatur eines solchen Ofens ist auf eine Strecke von 1 cm konstant. In der folgenden Abbildung (Fig. 1) ist die Schaltung des Ofens wiedergegeben.

An Stelle von Widerstandsöfen hat L. C. Glaser⁶ auch Kurzschlußöfen aus Platinrhodium mit etwa 20% Rhodium vorgeschlagen.

¹ N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sci. 18, 106, 1920.

² F. C. Kracek, The syst. Sodiumoxide-Silica. Journ. o. Phys. chem. 34. 1583, 1930.

³ P. Eskola, loc. cit.

⁴ J. B. Ferguson und H. E. Merwin, Amer. Journ. of Sci. 4, 46, 417, 1918.

⁵ J. W. Greig, Amer. Journ. of Sci. 13, 4, 1927.

⁶ L. C. Glaser, Glastechnische Berichte. Bd. IV, 161, 1926.

Es ist aber nicht möglich, wie wir uns überzeugen konnten, mit diesen Vorrichtungen längere Zeit die Gleichgewichtstemperatur zu halten und wir mußten Widerstandsöfen verwenden. Die Temperaturmessung erfolgte bis 1650° mit einem Platin-Platinrhodiumthermoelement, darüber hinaus im Kohlekurzschlußofen mit dem weiter unten beschriebenen Mikropyrometer. Zur Kontrolle der Gleichgewichtstemperaturen diente eine Einrichtung, wie sie wieder insbesondere von L. C. Glaser¹ vorgeschlagen wurde. Zu diesem Zweck erfuhr auch das C. Doelter'sche Heizmikroskop einen Umbau, indem an Stelle des Thermoelementes ein Mikropyrometer verwendet wurde (Tafel I).

Die Ermittlung der Schmelzintervalle der Mischkrystalle erfolgte nach der von E. S. Shepherd und G. A. Rankin und Mit-

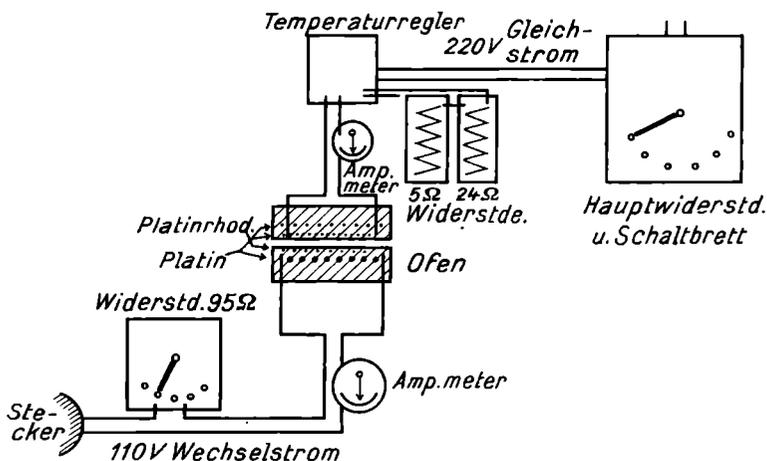


Fig. 1.

arbeiter² vorgeschlagenen Abschreckungsmethode. Es ist klar, daß die Schmelzpunktsbestimmung nach der optischen Methode zu hoch ausfällt, da die Silikate auch oberhalb ihres Schmelzpunktes ihre Starrheit behalten (extreme Fälle sind z. B. Albit, Quarz). Wenn dies auch bei den hier beschriebenen Mischungen nicht in demselben Maße der Fall war — die Viskosität Anreicherter Mischfeldspäte ist verhältnismäßig gering —, so war es doch zweckmäßig, die mit dem Heizmikroskop gemachten Beobachtungen mittels der Abschreckungsmethode zu kontrollieren und so neben der eigentlichen Schmelztemperatur T_2 vor allem auch den unteren Punkt des Intervalles T_1 möglichst scharf zu bekommen (Beginn der Glasbildung). Die Bestimmung, wie sie N. L. Bowen³ bei seinen Gleichgewichts-

¹ L. C. Glaser, loc. cit.

² E. S. Shepherd usw., Am. Journ. of Sci., 28, 308, 1909, und Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie, 68, 370, 1910.

³ N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sci., 33, 556, 1912, und 18, 106, 303, 1929.

untersuchungen verwendet, erfolgte folgendermaßen: Unter dem Mikroskop als völlig krystallin erkannte Proben der Feldspäte, beziehungsweise ihrer Mischungen mit Orthoklas (0·05 bis 0·1 g) wurden auf eine bestimmte, mit dem Thermolemente, beziehungsweise Mikropyrometer auf $\pm 10^\circ$ bis 15° genau gemessene Temperatur erhitzt, bis das Gleichgewicht Krystall-Schmelze erreicht war, dann augenblicklich auf Zimmertemperatur abgekühlt und die rasch erkaltete Probe unter dem Mikroskop geprüft, ob Glasbildung eingetreten war oder nicht. Zur Temperaturkonstanthaltung des Ofens diente ein Temperaturregler der Firma Heräus in Hanau. Die Temperaturmessung erfolgte über 1600° C. mit einem Mikropyrometer nach H. v. Wartenberg¹ der Firma Spindler und Hoyer, Göttingen, das durch eine 100fache Vergrößerung die Temperatur auch mikroskopisch kleiner, glühender Krystalle im fraglichen Temperaturbereich genügend genau zu messen gestattete. Das Objektiv des Pyrometers wurde durch einen Vertikalilluminator derartig mit

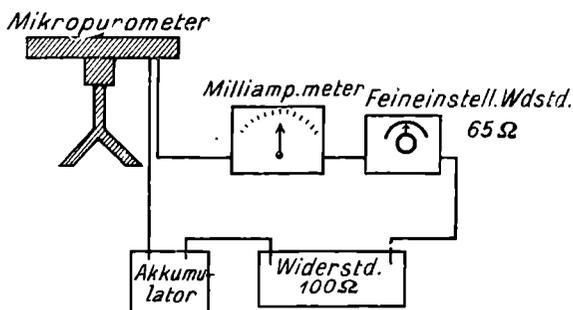


Fig. 2.

dem Okular des Heizmikroskopes verbunden, daß der Glühfaden des Pyrometers auf das Bild des erhitzten Präparates eingestellt und durch Umschalten des Prismas zu gleicher Zeit auch die Schmelzerscheinungen der zu untersuchenden Proben selbst beobachtet werden konnten. Die Eichung des Pyrometers für das Mikroskop erfolgte empirisch mit dem Thermolement und mit reinem synthetischem Diopsid und Anorthit mit den Schmelzpunkten $1391\cdot5^\circ$ C. und 1549° C. Die Feststellung der Temperatur geschah durch Messen des Glühlampenstromes mittels eines empfindlichen Milliampereometers (1 Teilstrich = 0·001 Amp.). Bei jeder Messung wurde das Mittel aus etwa drei Einstellungen der Stromstärke genommen und aus der Eichkurve die zugehörige Temperatur abgelesen. Die Schaltungsskizze des Mikropyrometers ist in obenstehender Figur dargestellt.

Die hier angegebene Mikroskopofenapparatur erlaubt eine sehr genaue Temperaturkontrolle. Man bestimmt bei der Pyrometernessung natürlich nicht die wirkliche Temperatur des schmelzenden Körpers, sondern vielmehr die Temperatur, die er haben würde,

¹ W. Eitel, Phys. Chemie der Silikate. 265, Leipzig 1929.

wenn er als absolut schwarzer Körper dieselbe Emission für die betreffende Wellenlänge ausstrahlen würde. Die wirkliche Temperatur liegt bekanntlich immer höher als diese »schwarze« Temperatur und die Differenzen zwischen beiden hängen mit den Abweichungen der erhitzten Substanz von den Eigenschaften eines absolut schwarzen Körpers direkt zusammen.¹

I. Mischkristalle Celsian—Orthoklas.

Nach einem Vorschlag von J. E. Strandmark² werden die Mischungen Ce_1Or_0 bis Ce_1Or_2 mit 39·5 bis 16·5% BaO als Celsiane, die Mischungen Ce_1Or_2 bis Ce_1Or_6 mit 16·4 bis 7·5% BaO als Hyalophane und die Mischungen Ce_1Or_6 bis Ce_0Or_1 als barythältige Orthoklase bezeichnet.

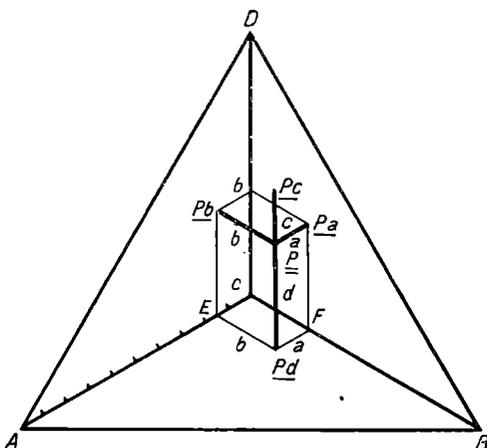


Fig. 3.

Eine Anzahl ausgesuchter Hyalophananalysen wurde zunächst auf Molprozente berechnet und nach der H. Philipsborn'schen Methode³ in das Vierstoffsystem: $BaAl_2Si_2O_8 : KAlSi_3O_8 : NaAlSi_3O_8 : CaAl_2Si_2O_8$ eingetragen (Fig. 4). H. Philipsborn bediente sich zur Darstellung von Vierstoffsystemen eines in Parallelprojektion gezeichneten Tetraeders (Fig. 3), dessen vordere Fläche ABD senkrecht steht. Zur Zeichnung verwendet man Dreieckskoordinatenpapier, das man aus der üblichen Stellung um 90° dreht; die Fläche ABD erscheint in der Zeichnung als gleichseitiges Dreieck. Raumpunkte in diesem Tetraeder erscheinen in der Zeichnung auf die Fläche ABD projiziert. Als Beispiel diene ein Punkt P mit den

¹ F. M. Jaeger, Eine Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen. Groningen 1913.

² J. E. Strandmark, Geol. For. Föhr. 25, 1903 und 26, 1904.

³ H. Philipsborn, Zur graph. Behandl. d. Quatern.-Syst. N. Jb. f. Min., Mügge-Festschr., 57. Beil. bd. Abt. A, 2. H., 973, 1928.

Komponenten $a = 15$, $b = 25$, $c = 20$, $d = 40$ und der Summe 100. Man findet den Punkt sehr schnell folgendermaßen:

$$FP_d = a, EP_d = b, P_dP = d.$$

Die Strecke PP_d ist die Projektion des Raumpunktes P parallel CD auf die Tetraederfläche ABC und gibt auf dieser a , b , c und d an. Die Strecke PP_c ist gleich c und der Punkt P_c die Projektion dieser Strecke parallel CD auf die Fläche ABD ; ferner wären die Punkte P_a und P_b die Projektionen der Strecken a und b parallel AC und BC auf die Flächen BCD und ACD .

Im folgenden sei die Legende zu Fig. 4 wiedergegeben:

1. Hyalophan v. Binnental in der Schweiz ¹	$\left\{ \begin{array}{l} 30 \cdot 00 \text{ Mol}^0_{10} \text{ Ce} \\ 60 \cdot 10 \text{ » Or} \\ 4 \cdot 70 \text{ » An} \\ 5 \cdot 20 \text{ » Ab} \end{array} \right.$	5. Cassinit von Blue Hill, Pennsylvania, U. S. A. ⁵	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \cdot 80 \text{ Mol}^0_{10} \text{ Ce} \\ 53 \cdot 25 \text{ » Or} \\ 1 \cdot 10 \text{ » An} \\ 38 \cdot 85 \text{ » Ab} \end{array} \right.$
2. Hyalophan v. Binnental in der Schweiz ²	$\left\{ \begin{array}{l} 28 \cdot 82 \text{ » Ce} \\ 48 \cdot 56 \text{ » Or} \\ 2 \cdot 40 \text{ » An} \\ 20 \cdot 22 \text{ » Ab} \end{array} \right.$	6. Hyalophan v. Binnental in der Schweiz ⁶	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \cdot 40 \text{ » Ce} \\ 80 \cdot 56 \text{ » Or} \\ 0 \cdot 76 \text{ » An} \\ 15 \cdot 36 \text{ » Ab} \end{array} \right.$
3. Hyalophan (vom Binnental?) ³	$\left\{ \begin{array}{l} 23 \cdot 51 \text{ » Ce} \\ 61 \cdot 35 \text{ » Or} \\ 1 \cdot 07 \text{ » An} \\ 14 \cdot 07 \text{ » Ab} \end{array} \right.$	7. Sanidin vom Laachersee, Eifel ⁷	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \cdot 64 \text{ » Ce} \\ 47 \cdot 36 \text{ » Or} \\ 5 \cdot 20 \text{ » An} \\ 45 \cdot 76 \text{ » Ab} \end{array} \right.$
4. Hyalophan v. Kongsberg, Norwegen ⁴	$\left\{ \begin{array}{l} 17 \cdot 10 \text{ » Ce} \\ 69 \cdot 80 \text{ » Or} \\ 0 \cdot 40 \text{ » An} \\ 12 \cdot 70 \text{ » Ab} \end{array} \right.$	8. Orthoklas a. d. Augitsyenit v. Blagodat, Ural ⁸	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \cdot 20 \text{ » Ce} \\ 88 \cdot 00 \text{ » Or} \\ 1 \cdot 70 \text{ » An} \\ 9 \cdot 00 \text{ » Ab} \end{array} \right.$

¹ C. Doelter, Hdb. der Mineralchemie. II. Bd., 3, 395, 1921, Analyse Nr. 2.

² Derselbe, II. Bd., 3, 395, 1921, Analyse Nr. 3.

³ J. E. Strandmark, Geol. För. Förh., 236. Bd., 26. H., 2, 112, 1904.

⁴ C. Bugge, Norges Geol. Unders. Nr. 82, 1917.

⁵ J. E. Strandmark, loc. cit., 222. Bd., 25. H., 5, 293, 1903.

⁶ Derselbe, loc. cit. 226. Bd., 26. H., 2, 100, 1904.

⁷ D. Beliankin, Contribution à la chimie des Feldspats. Bulletin de l'Académie d. sciences de l'Urss. Classe d. Sci. Phys. Mathem., 581, 1929.

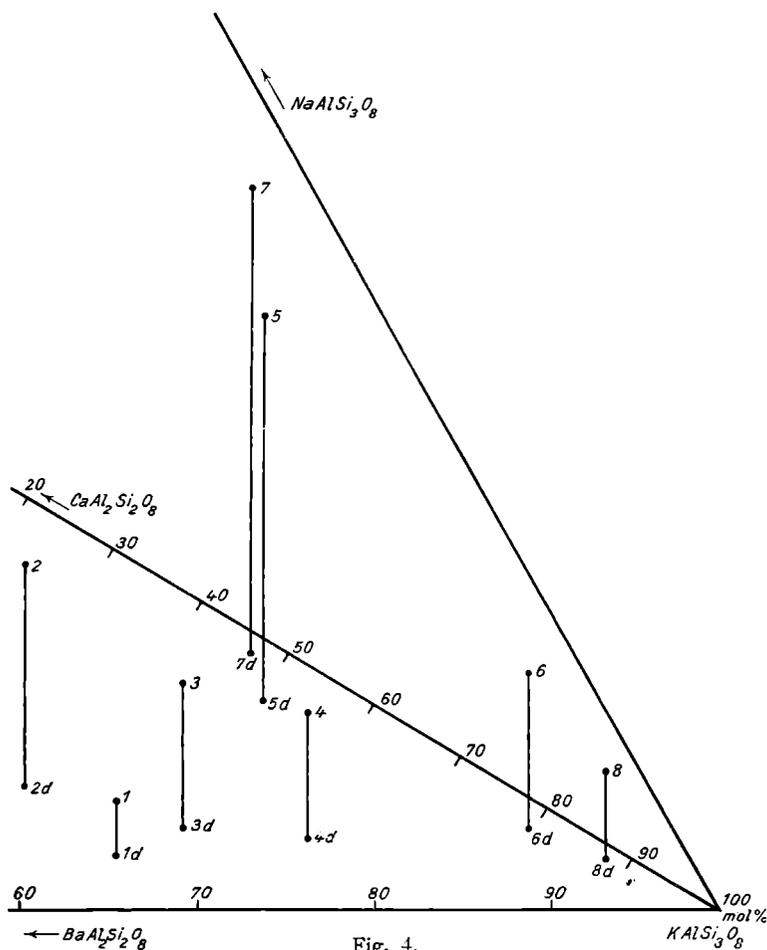
⁸ J. H. L. Vogt, The phys. chem. o. t. magmatic different. o. t. igneous rocks. II. On The feldspar diagramm Or : Ab : An. Skrifter utg. a. d. Norske Vid. Akad. i Oslo. I. Math. Naturv. Kl. Nr. 4, 42, Oslo 1926 (Analyse v. Budilowitsch, 1907).

Zwei Analysen von L. H. Bauer und C. Pallache: Hyalophan von Franklin Furnace, New Jersey, U. S. A. (Amer. Min., 11, 172—174, 1926), waren nicht auswertbar, da die Durchrechnung bei Analyse I ($\text{BaO} = 10 \cdot 58 \text{ Gew.}^0_{10}$) ein Manko von $13 \cdot 15 \text{ Gew.}^0_{10} \text{ SiO}_2$ und $3 \cdot 75 \text{ Gew.}^0_{10} \text{ Al}_2\text{O}_3$ und bei Analyse II ($\text{BaO} = 11 \cdot 47 \text{ Gew.}^0_{10}$) ein Manko von $18 \cdot 38 \text{ Gew.}^0_{10} \text{ SiO}_2$ und einen Überschuß von $1 \cdot 15 \text{ Gew.}^0_{10} \text{ Al}_2\text{O}_3$ ergab.

Wie aus dem Diagramm Fig. 4 zu ersehen ist, handelt es sich bei den Hyalophanen nicht um zweikomponentige Systeme, sondern um Vierstoffsysteme.

Die im folgenden beschriebenen synthetischen Präparate lassen sich demnach nicht ohne weiteres mit den natürlichen Mischkristallen (Vierstoffsysteme) vergleichen.

Nach A. N. Winchell¹ sollen die Hyalophanmischkristalle genetisch dem Orthoklas (Adular) entsprechen, doch wäre die Frage, ob die Teilkomponente Celsian dem Adular oder Sanidin analog sein sollte, bisher nicht entschieden. Die natürlichen Hyalophane, welche bis maximal 30 Molprozent Ce enthalten können, verhalten sich optisch tatsächlich wie Adular, d. h. die Ebene der optischen



Achsen liegt wie im Adular senkrecht zu 010 mit $b = \gamma$. Der Achsenwinkel $2V_{na}$ um α ist bei Adular 65° , für Hyalophan mit 30 Molprozenten Ce beträgt $2V_{na}$ um α $78^\circ 5'$. Der Winkel der optischen Achsen um α im Adular wächst mit Eintritt von Ce in die Mischkristalle von etwa $2V_\alpha = 60^\circ$ bis $2V_\alpha = 90^\circ$, welcher Wert erst

¹ A. N. Winchell, Amer. Journ. of Geol. 33, 714--727, 1925.

in Mischungen erreicht wird, die mehr Ce enthalten, als dem Verhältnis Ce_1Or_2 (Binnental) entspricht. Mit der Überschreitung des Wertes $2V_\alpha = 90^\circ$ wird der optische Charakter positiv und der Achsenwinkel um α steigt bis auf 94° bei dem reinen Celsian.¹

Die optische Orientierung des reinen natürlichen Celsian von Jakobsberg ist: AE parallel 010 , $b = \beta$, $2V_{na}$ um $\gamma 86^\circ$.

Die Achsenebene im Celsian liegt also wie im Sanidin und man muß nach A. N. Winchell annehmen, daß der Achsenwinkel in den Mischkristallen zunächst 0° wird, um hierauf in der Symmetrieebene allmählich zum Wert für Celsian anzusteigen, wie dies in der beistehenden Kurve (Fig. 5) zum Ausdruck kommt. Aus dem Diagramm, das für alle Mischungen über 30 Molprozent Ce hinaus durchaus hypothetisch ist, erkennt man die Änderung

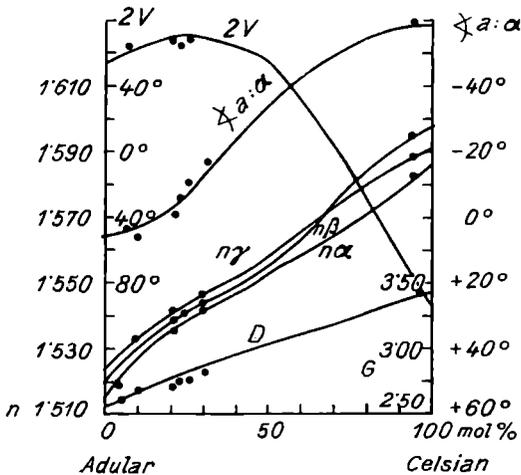


Fig. 5.

der Auslöschungsschiefe $a:\alpha$ und das Ansteigen der Brechungsquotienten, wobei γ des Hyalophan zu β des Celsian wird.

Nach F. Becke² weichen die optischen Konstanten der Mischkristalle, falls man versucht, sie additiv aus jenen der beiden Endglieder — es handelt sich aber, wie früher betont, um Vierstoffsysteme — zu berechnen, nicht unerheblich ab, und zwar noch stärker als bei den Plagioklasen.

Die gänzlich abweichende optische Orientierung der bei niedrigerer Temperatur auskristallisierenden Hyalophane (Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene, $b = \gamma$, α spitze Bisektrix) gegenüber dem natürlichen Celsian (Achsenebene in der Symmetrieebene, $b = \beta$,

¹ H. Rosenbusch und E. Wülfing, Mikrosk. Physiogr. d. gesteinsbild. Minerale, I. Bd., 2. Teil, 687, 1927.

² F. Becke, Tscherm. Min.-petrogr. Mitteil., 25, 33, 1906.

γ spitze Bisektrix), läßt es begreiflich erscheinen, daß eine durchgehende Mischungsreihe sich in der Natur nicht verwirklicht findet. Die Ce-reichen Endglieder der Mischungsreihe Ce—Or sind in der Natur bisher überhaupt nicht bekannt; sie lassen sich aber leicht aus dem trockenen Schmelzflusse herstellen.

Die künstlichen aus dem Schmelzfluß erhaltenen Bariumkaliumfeldspäte besitzen aber wesentlich andere optische Eigenschaften als die natürlichen Hyalophane; sie sind hexagonal.

In dieser Hinsicht ist es zunächst von Interesse, die physikalischen Eigenschaften des von P. Eskola¹ hergestellten synthetischen Celsians mit dem von uns hergestellten künstlichen Celsian zu vergleichen. Der mit Hilfe von Mineralisatoren, $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$, bei einer Temperatur nicht über 1400°C . aus dem Schmelzfluß synthetisierte Celsian besitzt nach P. Eskola folgende Eigenschaften: 0.05 mm lange, scheinbar rhombische Kryställchen, häufig entwickelt nach 010 und verzwillingt nach dem Karlsbader Gesetz, daher monoklin. Die optische Orientierung ist folgende: $b = \beta$, $c/\alpha = 3^\circ$, $n_\alpha = 1.587$, $n_\beta = 1.593$, $n_\gamma = 1.600$, $\gamma - \alpha = 0.013$ (für Na-Licht). Nach H. E. Merwin wären die synthetischen Krystalle optisch positiv wie der natürliche Celsian. Diese optische Orientierung und die niedrige Licht- und Doppelbrechung stimmen mit den Eigenschaften des natürlichen Celsians von Jakobsberg ziemlich gut überein.²

Die Verfasser erhielten ohne Anwendung von Mineralisatoren sehr viel größere Krystalle (bis zu 10 mm), indem sie im elektrischen Kurzschlußofen eine dem Celsian entsprechende Rohmischung aus dem Schmelzflusse bei einer Temperatur von zirka 1400°C . zur Krystallisation brachten, wobei auch bei öfterer Wiederholung der Versuche ein stets hexagonales Bariumaluminiumsilikat von der Dichte 3.302 (Pyknometer, 4°C .) krystallisierte, das sich dem oben beschriebenen Bariumfeldspat gegenüber hauptsächlich durch den sehr kleinen Achsenwinkel, der mitunter sogar auf 0° herabging, unterschied. Die prismatischen Krystalle von zirka 5 bis 10 mm im Durchmesser waren nach der Basis entwickelt und zeigten den Austritt der Mittellinie γ . Für n_α (Na-Licht) konnte der Brechungsexponent nach der Einbettungsmethode in einem Gemisch von Benzol- α -Monobromnaphthalin zu 1.5712 bestimmt werden. Im Dünnschliff zeigten die Krystalle stets prismatische Entwicklung und Spaltrisse parallel zur Basis; die Auslöschung ist gerade; α in der Längs-, γ in der Querrichtung, senkrecht zur Basis. Ähnlich wie im Melilith fehlt auch in dieser neuen Modifikation des Celsians die Übereinstimmung zwischen dem optischen Charakter der Hauptzone und jenem des Minerals, was als weiteres einfaches diagnostisches Hilfsmittel zur Erkennung dieser Krystallart unter dem Mikroskop dienen kann. Durchkreuzungszwillinge waren zwar vorhanden,

¹ P. Eskola, loc. cit.

² H. Rosenbusch und E. Wülfing, loc. cit., p. 686.

doch konnte eine bestimmte Gesetzmäßigkeit nicht festgestellt werden. Die Krystalle sind optisch positiv; der Achsenwinkel konnte nach der F. Becke'schen Zeichentischmethode¹ (Mikroskopkonstante $k = 0.07819$ für Mikroskop Fuess Nr. 708) mit $2V_1$ zu max. 18° bestimmt werden. Bei der hohen Versuchstemperatur bestand immerhin die Möglichkeit eines Zerfalles des Feldspatmolekels etwa nach dem Schema $2(\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) = 2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Aber keine der optischen Eigenschaften eines dieser von P. Eskola beschriebenen einfachen Bariumsilikate noch Sillimanit oder Korund konnte beobachtet werden, wie auch die Analyse unter dem Mikroskop ausgesuchter Kryställchen immer Feldspatzusammensetzung ergab.

Die aus der Schmelze isolierten Kryställchen ergaben bei der Analyse:

	Synthese I	Synthese II	Theoretisch
SiO ₂	31.38 Gew.0/0	31.94 Gew.0/0	32.06 Gew.0/0
Al ₂ O ₃	26.73	27.05	27.17
BaO.....	42.26	41.22	40.77
	100.37	100.21	100.00

Das Molekularverhältnis war demnach $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1.055:1.003:2$ bei Analyse I und $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1.014:1.000:2$ bei Analyse II, wie bei Anorthit.

E. Schiebold in Leipzig fand bei Durchleuchtung dieser Kryställchen mit Röntgenstrahlen, senkrecht zur Spaltebene ein deutliches hexagonales Diagramm (Laueaufnahme). Es ließ sich aber vorläufig noch nicht endgültig entscheiden, ob die hexagonal holoedrische oder eine hexagonale mindersymmetrische Klasse vorliegt. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den von uns gemachten optischen Beobachtungen. Man könnte hier an einen Fall von Selbstmorphotropie etwa im Sinne G. Trömel's² denken; durch den Einfluß thermodynamischer Faktoren würde bei hoher Temperatur der scheinbare Ionenradius des Ba⁺ kleiner gegenüber dem des Sauerstoffs, so daß die Sauerstoffionen nun eine dichteste hexagonale Anordnung erfahren.

Angaben über einen hexagonal kristallisierenden Bariumnephelin sind schon von Z. Weyberg³ und A. S. Ginsberg⁴ gemacht, doch stets bezweifelt worden. Die Existenz einer bei hoher Temperatur stabilen hexagonalen Modifikation des $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Moleküls ist um so bemerkenswerter, als

¹ F. Becke, Denkschriften d. Akad. d. Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Kl., 75. Bd., p. 90, 1913.

² G. Trömel, Über Silikate v. Typ. d. Neph. u. Anorth. Veröff. a. d. K. W. I. f. Silikatforsch. 3, 103—131, 1930, und W. Eitel u. Mitarb., Naturwissenschaften, 469, 1930.

³ Z. Weyberg, Über Barium- und Strontiumnephelin, Trav. d. l. Soc. d. nat. d. Varsovie sect. d. phys. et d. chim. 14 und 15, p. 5, Warschau 1906.

⁴ A. S. Ginsberg, loc. cit.

bekanntlich das diesem Silikat entsprechende Nephelinmolekel $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ bei 1248°C . in eine α -Phase (α -Carnegieit) umschlägt.¹ Es liegt ferner eine gewisse Analogie zu den von G. Trömel dargestellten, in der chemischen Zusammensetzung anorthitähnlichen Silikaten mit dreiwertigen Ionen der seltenen Erden vor, die ebenfalls einachsigen und Nephelincharakter aufweisen, wie die optische und röntgenographische Untersuchung beweist. Der Anorthittypus bleibt z. B. erhalten, wenn an Stelle des $\text{Al}^{+++} = 0.57 \text{ \AA}$, $\text{Sc}^{+++} = 0.83 \text{ \AA}$ eingebaut wird; dagegen nicht mehr, wenn an Stelle dieses Elementes dreiwertige Ionen mit einem größeren Wirkungsbereich, etwa $\text{Y}^{+++} = 1.06 \text{ \AA}$ oder $\text{Nd}^{+++} = 1.15 \text{ \AA}$ usw. substituiert werden. Der Anorthittypus schlägt dann in den tridymitähnlichen Nephelintyp um. Warum bei hoher Temperatur, beim Ersatz des Calciums durch Barium der Anorthittyp nicht mehr beständig ist, sondern in einen Nephelintyp übergeht, wie hier gezeigt wurde, läßt sich nach den E. Schiebold'schen Vorstellungen³ auf Grund der Ionenradien dieser beiden Elemente ($\text{Ca}^{++} = 1.06 \text{ \AA}$, $\text{Ba}^{++} = 1.43 \text{ \AA}$) bis zu einem gewissen Grade verstehen. Endgültiges hierüber kann aber erst an Hand der Nephelinstruktur¹ ausgesagt werden.

Es ist auch von Interesse, schon hier zu bemerken, daß es uns beim Strontiumfeldspat nicht gelungen ist, eine hexagonale Modifikation zum Auskrystallisieren zu bringen. Offenbar bleibt das Anorthitgitter beim Einbau des Sr^{++} -Ions (Radius = 1.27 \AA) noch erhalten.

Der natürliche Celsian (Jakobsberg) ist bei relativ niedriger Temperatur als Kontaktmineral entstanden, ebenso sind die Mischkrystalle mit Orthoklas Ce_2O_7 im Dolomit des Binnentalles als Drusenminerale offenbar hydrothermal entstanden. Es ist somit zu verstehen, daß der optische Charakter, vor allem der kleine Achsenwinkel, unseres synthetischen Produktes ganz wie beim Sanidin eine Folge der hohen Bildungstemperatur ist. Es ist nun auch die ganz richtige Beobachtung von A. S. Ginsberg⁴ bestätigt, der aus dem Schmelzfluß einer der Zusammensetzung des Celsians entsprechenden Rohmischung eine dem Nephelin ähnliche, einachsige Modifikation mit optisch positivem Charakter erhielt.

Wir schlagen, dem physikalisch-chemischen Sprachgebrauche folgend, vor, diese neue, bei hoher Temperatur stabile Modifikation des $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Molekels » α -Celsian« zu nennen.

Wie aus dem Vergleich der optischen Orientierung des natürlichen und synthetischen Celsians hervorgeht (Fig. 6a und b), liegt der Fall ähnlich wie bei Sanidin, wo bekanntlich beim Erhitzen

¹ N. L. Bowen und J. W. Greig, Am. Journ. of Sci., 10, 204, 1925.

² G. Trömel, loc. cit.

³ E. Schiebold, Die Naturwissenschaften, 706, 1930.

⁴ A. S. Ginsberg, loc. cit.

auf 400° bis 500° C. die Achsenebene über den Achsenwinkel 0° aus der normalsymmetrischen in die symmetrische Lage wechselt:

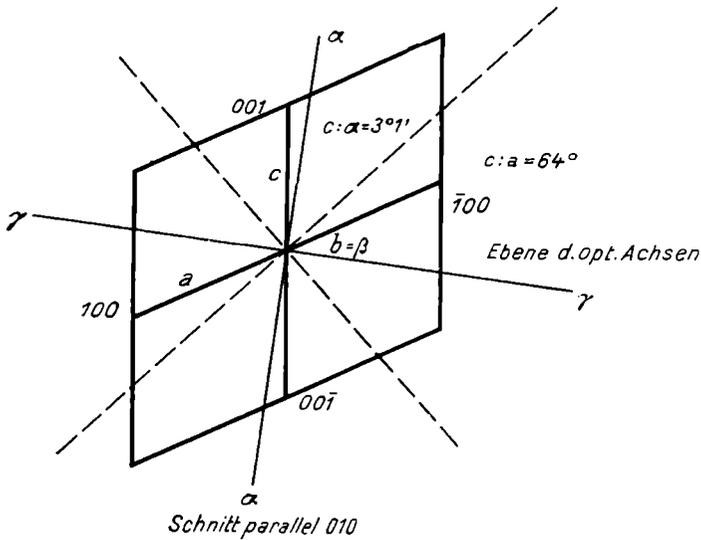


Fig. 6a. Optische Orientierung des natürlichen Celsians.

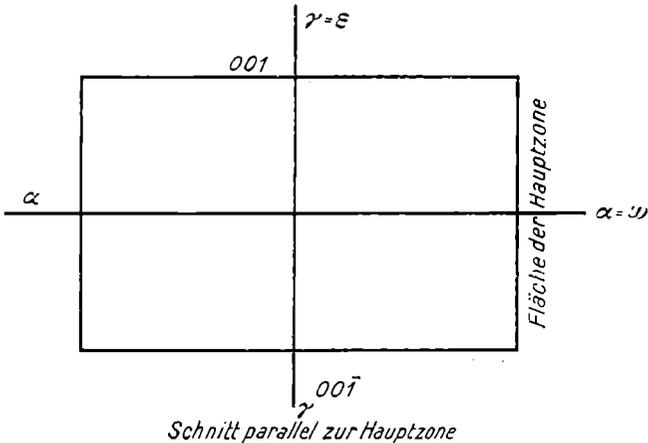


Fig. 6b. Optische Orientierung des synthetischen α -Celsians.

wir schließen, daß die Sanidine mit symmetrischer Achsenlage nach Art unterkühlter Gläser eine so rasche Abkühlung erfahren haben, daß der bei hoher Temperatur stabile Zustand metastabil in niedrige

Temperaturbereiche hinübergerettet wurde. Ein ähnlicher Vorgang scheint auch für den Celsian zu gelten, nur daß bei diesem Feldspat die Lage der Achsenebene dieselbe bleibt. Von Interesse ist ferner, daß in den synthetischen Präparaten nach längerem Lagern stets eine reversible Umwandlung in optisch zweiachsige Lamellen beobachtet werden konnte. Der metastabile Zustand bleibt demnach nicht erhalten.

Daß auch natürlicher Celsian mitunter einen kleineren Achsenwinkel zeigt, beobachtete E. Tacconi¹ an dem durch Kontakt entstandenen Celsian des Valle del Toce ($2V_\alpha = 83^\circ 39'$); E. Tacconi trennte dieses Mineral als »Paracelsian« von dem Jakobsberger Vorkommen, was auf Grund unserer Untersuchung wohl überflüssig erscheint.

Es war von Interesse, das Verhalten des natürlichen Celsians bei höheren Temperaturen zu untersuchen. Wir verwendeten zu diesem Zweck Celsian von Jakobsberg, den uns in freundlicher Weise Direktor H. Michel von der Mineralogischen Abteilung des Österreichischen Staatsmuseums zur Verfügung stellte. Spaltblättchen

Celsian von Jakobsberg.

Ver-such Nr.	Zeit in Min.	Mikrovolt des Th.-El.	Temp. in C.°	Kor- rektur	An Spaltblättchen parallel 001 wurde beobachtet
1	60	11.810	1200	$\pm 5^\circ$	Schnitt etwas schief zur optisch. Achse. Austritt der Mittellinie α und eines Achsenbalkens. Isogyre gekrümmt, beide Enden antidrom.
2	60	14.170	1400	$\pm 7^\circ$	Wandern des Achsenbalkens gegen den Rand des Gesichtsfeldes (γ). Beide Achsenenden noch antidrom.
3	120	14.170	1400	$\pm 7^\circ$	Wie bei Versuch Nr. 2.
4	30	15.360	1500	$\pm 10^\circ$	Achsenenden der Pendelisogyre antidrom und homodrom. Starkes Wandern der Achsen gegen den Rand des Gesichtsfeldes (γ). Deutliches Kleinerwerden des Achsenwinkels um γ . ¹

¹ Die Lichtbrechung des nicht erhitzten Celsians betrug: $n_\alpha' = 1.5885$,
 $n_\gamma' = 1.5920$.
 Die Lichtbrechung des 30^m auf 1500° erhitzten
 Celsians betrug: $n_\alpha' = 1.5839$,
 $n_\gamma' = 1.5865$.
 (Gemessen an Spaltblättchen parallel 001 in einem Gemisch von Benzol und α -Monobromnaphthalin für Natriumlicht.)

¹ E. Tacconi, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1908, II, 174.

parallel 001, auf denen die Mittellinie α etwas schief austrat, wurden in einer Platinschlinge im Platininnenwicklungssofen unter Anwendung eines Temperaturreglers 30 bis 120 Minuten auf die in der Tabelle angegebenen Temperaturen erhitzt. Die Änderungen im optischen Verhalten sind aus der Tabelle zu ersehen. Der Achsenwinkel um α wurde deutlich größer und auch die Lichtbrechung sank bis auf max. 1.5839 für α' . Leider war es uns selbst mit Hilfe des Wülfing'schen Schleifapparates trotz mühsamer Versuche bisher nicht gelungen, Schnitte senkrecht γ herzustellen, welche beim Erhitzen das Kleinerwerden des Achsenwinkels viel schärfer zeigen müßten als Schnitte senkrecht α .

Die ersten Versuche zur Synthese von Mischkrystallen Celsian-Orthoklas wurden von E. Dittler¹ unternommen; er stellte Mischungsglieder mit 91.30 , 82.31 und 53.81 Molprozenten Celsian her; die Krystalle der ersten beiden Mischungen waren ungefähr 0.45 mm lang, die der letzten Mischung noch kleiner, alle gerade auslöschend mit α' in der Längs-, γ' in der Querrichtung. Zonarstruktur war nur in den ersten beiden Mischungen und auch dort nur bei sehr starker Vergrößerung (Wasserimmersion) zu beobachten. Ferner stellte A. S. Ginsberg² einen Bariumfeldspat mit 15 Molprozent Or her, welcher wie der von ihm untersuchte künstliche Celsian optisch einachsigt war. P. Eskola³ hat sich mit der Synthese von Ce-Or-Mischkrystallen nicht beschäftigt.

Da wir bei unseren Versuchen stets eine hexagonale » α -Modifikation« des Celsians erhielten, war es von großem Interesse, die Beziehungen dieser Modifikation zum Orthoklas durch die Synthese zu erforschen. Es wurden daher Mischungen beider Silikate in Molprozentverhältnissen berechnet und folgende Mischungen in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten genauer untersucht:

1.	90 Molprozent Ce	bis	10 Molprozent Or.
2.	80	»	20
3.	70	»	30
4.	50	»	50

Das molekularprozentische Verhältnis ändert sich bei der Synthese nur in geringem Maße; es wurde in den Tabellen und Kurven immer das wirkliche, aus den Analysen berechnete Molprozentverhältnis eingesetzt.

Die von uns erhaltenen Krystalle waren je nach dem Gehalt an Orthoklas in ihrer Größe verschieden. Bis zur Mischung 3 waren sie schon makroskopisch erkennbar und die krystallisierte Schmelze hatte ein deutlich körniges Gefüge. In der Mischung 4 mit 50 Molprozent Ce, welche ein dichtes und etwas poröses Aussehen hatte, waren die Krystalle nur mehr sehr klein (mit dem Mikrometerokular

¹ E. Dittler, loc. cit.

² A. S. Ginsberg, loc. cit.

³ P. Eskola, loc. cit.

gemessen bis 0·04 mm); es hatte sich auch schon teilweise Glas ausgeschieden und Mischungen von höherem Orthoklasgehalt als 50 Molprozent waren überhaupt nicht mehr zur Krystallisation zu bringen. Versuche mit Krystallisatoren (K_2WO_4 im Verhältnis von $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{30}$ Gewichtsprozent der berechneten Mischung) fielen nicht genügend zufriedenstellend aus.

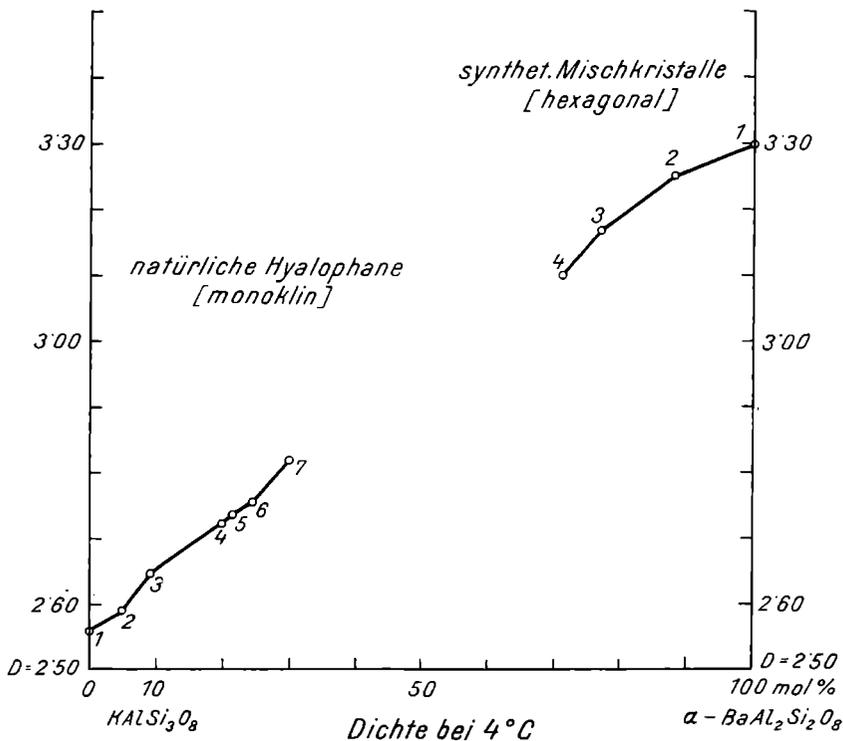


Fig. 7.

Legende zu Fig. 7 (Dichte).

	Mol% K_2O	D 4° C.
Natürliche Hyalophane (monoklin)	1. Adular, St. Gotthard ¹ 0	2·56
	2. Hyalophan v. Binnental ² 5	2·593
	3. Hyalophan v. Binnental ³ 9	2·645
	4. Hyalophan v. Binnental ⁴ 20	2·725
	5. Hyalophan v. Binnental ⁵ 21	2·733
	6. Hyalophan v. Binnental ⁶ 24	2·756
	7. Hyalophan v. Binnental ⁷ 30	2·818
Synthet. Mischkristalle (hexagonal)	1. 100	3·299
	2. 88	3·255
	3. Synthet. Mischkristalle 77	3·170
	4. 71	3·101

(Fehlergrenze $\pm 0\cdot001$)

¹ H. Werner, Dissertation, Kiel, 1910.

² J. E. Strandmark, Geol. För. Förh., Bd. 26, 1904, p. 121.

³ H. Baumhauer, Zeitschr. f. Kryst., 37, 608, 1903.

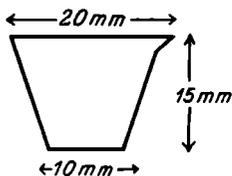
⁴ bis ⁷ J. E. Strandmark, Geol. För. Förh., Bd. 26, 1904, 226, 1, 7, 110, 111.

An Krystallen der Mischungen 1 bis 3, welche wegen ihrer Größe und Glasfreiheit zu Messungen geeignet schienen, wurde zunächst die Dichte und die chemische Zusammensetzung ermittelt.

Die Dichte wurde nach der Pyknometermethode bestimmt. Zu diesem Zweck wurde unter dem Binokularmikroskop glasfreies Material von der Korngröße zirka 1 bis 2 mm ausgesucht. Die Substanz wurde in ein Pyknometer von 50 cm³ Inhalt gebracht, dasselbe zur Hälfte mit Wasser gefüllt, zirka 2 Stunden unter der Luftpumpe evakuiert, dann mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt und mit eingeschliffenen Kapillarstopfen verschlossen. Nach dem Auskühlen auf die gemessene Zimmertemperatur wurde gewogen und das erhaltene Resultat auf 4° C. umgerechnet.¹ In der beigegebenen Kurve (Fig. 7) ist neben der Dichte der synthetischen hexagonalen Mischkrystalle noch eine Anzahl von Dichtewerten natürlicher monokliner Hyalophane eingesetzt. Als Ergebnis zeigt sich, daß die Dichte unserer Mischkrystalle entsprechend dem höheren spezifischen Gewicht des Celsians über 3 liegt; die Dichte ändert sich ziemlich kontinuierlich entsprechend der Änderung der chemischen Zusammensetzung der Mischkrystalle.

Zur Analyse wurde ebenfalls glasfreies, unter dem Binokularmikroskop ausgesuchtes Material verwendet. Die Bestimmung von SiO₂, Al₂O₃ und BaO erfolgte makrochemisch, K₂O wurde mikrochemisch bestimmt.

Die Substanz (durchschnittlich 0.5 bis 1 g Einwaage) wurde mit Soda aufgeschlossen, die Kieselsäure durch zweimaliges Eindampfen mit HCl abgeschieden, gewogen und mit HF abgeraucht. Das Aluminium wurde mit NH₃ doppelt gefällt, mit dem Rückstand von der Kieselsäure vereinigt und als Al₂O₃ gewogen. Das



Mikroplatinschälchen

Barium wurde mit H₂SO₄ gefällt und als Sulfat gewogen. Da bei der geringen Menge der isolierten Kryställchen für eine makrochemische Kaliumbestimmung nicht genügend Material vorhanden war, wurde das Kalium nach einem neuen Mikroverfahren ermittelt. Je eine Einwaage von zirka 30 bis 80 mg bei 100° getrockneter Substanz wird in einem Mikroplatinschälchen angefeuchtet, mit etwas H₂SO₄ versetzt und die Kieselsäure — nach Hinzufügen von reiner Flußsäure — am Wasserbade abgeraucht. Dann wird die Schwefelsäure über einem Mikrobrenner verdampft, was sehr vorsichtig geschehen muß, um einem Substanzverlust durch Spritzen vorzubeugen. Man reguliert hierbei den Brenner am besten so, daß die Flamme nicht als Spitze, sondern als breite Krone brennt. Nachdem die Schwefelsäure vollkommen entfernt und der Rückstand trocken ist, versetzt man mit, aus reinstem Bariumhydroxyd hergestellten Barytwasser, um das Al₂O₃ und eventuelle Spuren von CaO zu entfernen, und dampft zur Trockene ein. Dann nimmt man mit wenig Wasser auf und filtriert durch ein Pregl'sches Filterröhrchen mit Asbestfilter durch schwaches Saugen mit der Wasserstrahlpumpe in eine Saugeprouvette. Das Filtrat wird mit H₂SO₄ versetzt, einige Zeit am Wasserbad erhitzt, um das Barium vollständig und besonders grobkörnig abzuschneiden, und wiederum durch ein Filterröhrchen filtriert. Hierauf dampft man ein, raucht vorsichtig die Schwefelsäure ab, erhitzt den Trockenrückstand bis zur eben beginnenden Rotglut, um das Kaliumbisulfat in Sulfat zu verwandeln, und wägt ihn. Aus der Menge K₂SO₄ läßt sich das K₂O berechnen. Die erhaltenen Resultate sind eben so genau wie die makro-

¹ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 42, 1912.

chemischen, da nur zwei Filtrationen, bei denen man überdies zum Absaugen der Substanz Heberöhrchen verwendet, nötig sind und alle Vorgänge, mit Ausnahme des Filtrierens, sich in Platingefäßen vollziehen. Die Wägungen wurden auf einer Mikrowaage der Firma Nemetz, Wien, vorgenommen.

In der Tabelle sind die gefundenen Analysenwerte und das daraus berechnete Molverhältnis mit den theoretischen Werten verglichen.

Analysen der Mischkrystalle α -Celsian-Orthoklas.

Gewichtsprozent	1.		2. (M. 1)		3. (M. 2)		4. (M. 3)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
SiO ₂	32·06	31·38	34·54	31·85	37·21	36·73	39·93	37·19
Al ₂ O ₃	27·17	26·73	26·56	26·33	25·87	24·73	25·09	26·76
BaO	40·77	42·26	37·61	40·12	34·27	35·66	30·90	31·96
K ₂ O ¹			1·29	1·66	2·65	3·30	4·08	3·95
Summe...	100·00	100·37	100·00	99·96	100·00	100·42	100·00	99·86
Molprozent Ce ...	100	100	90	88	80	77	70	71
Molprozent Or ...	0	0	10	12	20	23	30	29

¹ Kalium mikrochemisch bestimmt.

Anmerkung: Die Mischkrystalle: 50 Molprozent α -Ce/50 Molprozent Or wurden ihres Glasgehaltes wegen nicht analysiert.

Für die optischen Untersuchungen wurden aus den Schmelzen Dünnschliffe angefertigt; auch wurden zur Bestimmung der Lichtbrechung einfach Spaltblättchen verwendet, da die aus der Schmelze isolierten Kryställchen nach 001 sehr vollkommen spaltbar waren.

Die optischen Eigenschaften der Mischkrystalle sind denen des hexagonalen α -Celsians sehr ähnlich. In den Schliffen zeigt sich eine vollkrystalline Struktur, fast ohne Grundmasse, aus länglich prismatischen Krystallen mit Spaltrissen parallel der Längsrichtung. In allen Krystallen ist die Auslöschung gerade; α liegt in der Längs-, γ in der Querrichtung. γ entspricht der c -Achse wie beim reinen, synthetischen Celsian (siehe Fig. 6, b). Vielfach sind die Krystalle, welche in Wirklichkeit keine Prismen, sondern auf die Kante gestellte, flache Täfelchen parallel 001 sind, nur in geringer Neigung zur Endfläche durchschnitten; diese Krystalle zeigen dann undeutlich umgrenzte Umrisse mit wechselnder Auslöschung, welche sich aber durch ihre übrigen optischen Eigenschaften leicht als Mischkrystalle von Ce mit Or identifizieren lassen. In Spaltblättchen parallel 001 tritt γ senkrecht aus wie beim reinen α -Celsian. Der optische Charakter ist positiv; einachsige oder geringe, kaum meßbare Zweiachsigkeit. Zonarstruktur ließ sich in den Mischkrystallen in der Regel nicht feststellen. Die Lichtbrechung wurde nach der Einbettungsmethode mittels einer Mischung von Benzol ($n = 1·500$) und α -Monobromnaphthalin ($n = 1·658$) bestimmt. Die Messungen wurden an Spaltblättchen parallel 001 vorgenommen, und zwar erhält man, da γ

senkrecht zur Spaltebene austritt, den Wert für α . Unmittelbar nach jeder Messung wurde der Brechungsquotient der Flüssigkeit an einem Pulfrich'schen Totalrefraktometer der Firma K. Zeiß, Jena, ermittelt. Alle Messungsergebnisse beziehen sich auf Natriumlicht. Die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung sind in der beigegebenen Kurve (Fig. 8) dargestellt. Auf der linken Kurvensseite sind die Werte von n_α für vier natürliche monokline Hyalophane eingesetzt.

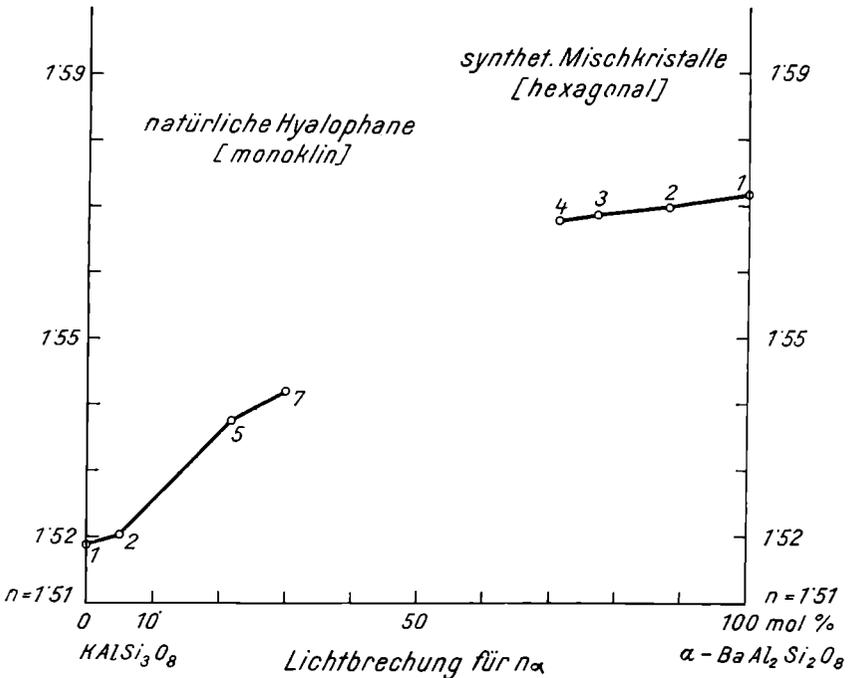


Fig. 8.

Legende zu Fig. 8 (Lichtbrechung). Molprozent

	Molprozent Ce	$n_\alpha n_a$
Natürliche Hyalophane (monoklin)	1. Adular, St. Gotthard ¹	0 1.5190
	2. Hyalophan v. Binnental ²	5 1.5201
	5. Hyalophan v. Binnental ⁵	21 1.5373
	7. Hyalophan v. Binnental ⁷	30 1.5419
Synthetische Misch- kristalle (hexagonal)	1.	100 1.5712
	2.	88 1.5701
	5.	77 1.5692
	4.	71 1.5681

¹ H. Werner, Dissertat., Kiel 1910.

² J. E. Strandmark, Geol. För. Förh., Bd. 26, 121, 1904.

⁵ » » » » » » » » 26, 226, 1. Heft, 110, 111, 1904.

⁷ Derselbe, loc. cit.

Der α -Celsian vermag bis etwa 30 Molprozent Or aufzunehmen, ohne daß seine hexagonale Symmetrie gestört wird. Die Grenze der

Aufnahmefähigkeit für Or dürfte aber noch höher, wahrscheinlich bei einem Molprozentverhältnis von etwa 50 liegen.

Wir versuchten auch, die Beziehungen zwischen Dichte und Brechungsquotienten (spezifische Reaktion) für die verschiedenen Mischungen mit Hilfe der Formel von Gladstone¹ und der verbesserten Formel von Lorentz-Lorenz² zu errechnen. Die erstere gibt eine Konstante

$$k = \frac{n-1}{d},$$

die letztere eine Konstante

$$k = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$

an. Für den Brechungsquotienten stand uns allerdings nicht der mittlere Wert n_β , sondern nur n_α zur Verfügung. Die für die synthetischen Mischkrystalle und auch für die natürlichen Hyalophane aus der Mischungsregel berechneten Werte stimmen nicht mit den gefundenen Zahlen überein, sondern die Zahl für k steigt für beide Formeln kontinuierlich mit zunehmendem Orthoklasgehalt.

Beziehungen zwischen Brechungsquotienten und Dichte, berechnet auf Grund der Formeln von Gladstone und Lorentz-Lorenz.

Zusammensetzung in Molprozent Ce	n_α	d	K Gladstone	K Lor.-Lor.	
100	1.5712	3.299	0.1731	0.09964	} Synthetische Mischkrystalle (hexagonal)
88	1.5701	3.255	0.1751	0.10080	
77	1.5692	3.170	0.1795	0.10336	
71	1.5681	3.101	0.1832	0.10552	
30	1.5419	2.818	0.1923	0.11164	} Natürliche Hyalophane (monoklin), bzw. Orthoklas
21	1.5373	2.733	0.1966	0.11425	
5	1.5201	2.593	0.2006	0.11726	
0	1.5190	2.56	0.2027	0.11857	

Die Brechungseigenschaften der Mischkrystalle sind nicht einfach additiv, offenbar, weil nach F. W. Barth³ die Bildung der Mischkrystalle mit einer Deformation der Ionen und Änderung der chemischen Bindung erfolgt.

Der reine Celsian schmilzt sehr hoch. Das dem Bariumaluminiumsilikat formelgleiche Calciumaluminiumsilikat, der Anorthit, schmilzt bei 1549° C. Der Schmelzpunkt des Bariumfeldspats liegt aber viel höher, etwa in der Nähe von 1700° C. Wir verwendeten

¹ H. Rosenbusch und E. Wülfing, Mikroskop. Physiogr., 1. Bd., 1. Teil, 62, 1927.

² H. Rosenbusch und E. Wülfing, Mikroskop. Physiogr., 1. Bd., 1. Teil, 63, 1927.

³ Tom. F. W. Barth, Amer. Journ. of Sci. [5], 19, 135, 1930.

zur Bestimmung von T_2 Proben von reinem α -Celsian und die Mischungen 1 bis 3; an der Mischung 4 wurde wegen des Glasgehaltes der Schmelze keine Bestimmung von T_2 unternommen. Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, schmilzt der reine α -Celsian bei $1715^\circ \pm 15^\circ$ C. In den Mischkrystallen wurde der obere Schmelzpunkt des Intervalles durch den Orthoklaszusatz bis auf $1610^\circ \pm 10^\circ$ C., bei Mischung 3 herabgesetzt.

Tabelle 1 (Liquiduskurve).

Vers.-Nr.	Molprozent Ce	Ausgangsmaterial	T_2 in $^\circ$ C.	Zeit in Min.	Phasen, gefunden nach der Abschreckung
1	100	Ce	1700	10	Krystalle.
2	100	Ce	1710	10	"
3	100	Ce	1730	10	Glas.
4	100	Ce	1715	20	Krystalle und Glas.
1	88	Ce—Or	1660	20	} Mischkrystalle und Glas.
2	88	Ce—Or	1660	20	
3	88	Ce—Or	1670	20	
1	77	Ce—Or	1620	20	Mischkrystalle.
2	77	Ce—Or	1630	20	Mischkrystalle und Glas.
1	71	Ce—Or	1600	20	Mischkrystalle.
2	71	Ce—Or	1610	20	Mischkrystalle und Glas.

Die Punkte T_1 der Schmelzintervalle der beiden Mischungsreihen ließen sich nicht mit genügender Sicherheit feststellen und wurden daher nicht in die Kurve eingetragen.

II. Mischkrystalle Strontiumfeldspat-Orthoklas.

Das reine Silikat $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ wurde bereits von F. Fouqué und A. Michel-Lévy¹ und später von P. Eskola² dargestellt. Nach den Angaben dieser Autoren ist dieser Feldspat, ähnlich dem Anorthit, wahrscheinlich triklin. F. Fouqué und sein Mitarbeiter fanden Auslöschungswinkel bis 27° gegen die Längserstreckung der Krystalle, optische Zweiachsigkeit und die Ebene der optischen Achsen parallel der Längsrichtung. P. Eskola hat aus einer Schmelze von der Zusammensetzung des Strontiumfeldspats unter Verwendung von $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ als Flußmittel durch langsames Abkühlen auf 1400° C. radialfaserige Aggregate erhalten, an denen eine genauere kristallographische Bestimmung nicht möglich war. Zwillingsbildung war nicht vorhanden. Die Brechungsquotienten betragen für $D_{na} : n_a = 1.574$, $n_\beta = 1.582$, $n_\gamma = 1.586$, Fehlergrenze ± 0.002 , ähnlich den Bre-

¹ F. Fouqué und A. Michel-Lévy, loc. cit.

² P. Eskola, loc. cit.

chungsexponenten des Anorthits. P. Eskola stellte auch eine Mischung von Sr-Feldspat und Anorthit im Verhältnis 1:1 her. Er erhielt klare homogene Krystalle von der Lichtbrechung des Anorthits, welche bei 1500° C. noch keine Schmelzerscheinungen zeigten; P. Eskola vermutete zwischen dem Anorthit und dem Strontiumfeldspat eine vollständige Mischkrystallreihe. Mischkrystalle mit Orthoklas hat P. Eskola nicht hergestellt. Nach alldem ist der Strontiumfeldspat

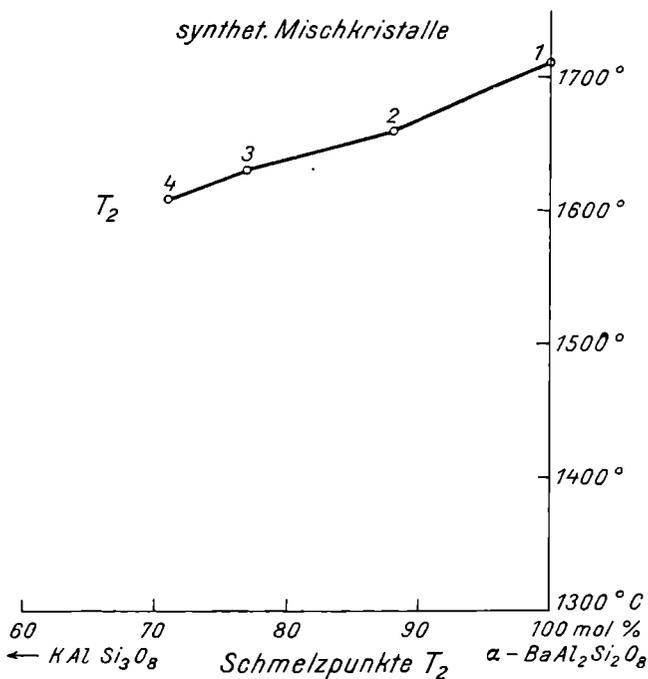


Fig. 9.

Legende zu Fig. 9 (Schmelzpunkte T_2).

	Molprozent Ce	T_2 (Schm.-P.)	Korr. C°.
Synthetische Misch- krystalle (hexagonal)	1.	100	1715°
	2.	88	1660
	3.	77	1630
	4.	71	1610
			$\pm 15^\circ$

in seinem Krystallbau dem Anorthit offenbar sehr nahe verwandt. Die Ionenradien betragen für $\text{Ca}^{++} = 1.06 \text{ \AA}$ und $\text{Sr}^{++} = 1.27 \text{ \AA}$; das Sr^{++} -Ion steht jedoch auch dem K^+ -Ion mit 1.33 \AA Radius sehr nahe. Reiner Strontiumfeldspat ist in der Natur nicht bekannt; doch enthalten viele Orthoklase und auch Sanidine geringe Mengen SrO. Es war deshalb von Interesse, die Beziehungen des Strontiumfeldspats zum Orthoklas, welche bis jetzt noch nicht experimentell untersucht sind, festzustellen.

Der reine Strontiumfeldspat hat ein sehr gutes Krystallisationsvermögen. Aus einer Schmelze seiner Zusammensetzung erhielten wir nach 15- bis 20stündiger Abkühlungszeit parallelstengelige Krystalle von einer Länge bis 10 *mm*. Mit zunehmendem Orthoklasgehalt sinkt jedoch die Krystallisationsfähigkeit und Mischungen mit etwas über 28 Molprozent Orthoklas erstarren größtenteils glasig. Die Dichtebestimmung erfolgte nach der gleichen Methode, wie sie beim Celsian beschrieben wurde. Für den reinen Strontiumfeldspat beträgt die Dichte nach unseren Feststellungen $d = 3.118$ (4° C). F. Fouqué und A. Michel-Lévy fanden für ihren synthetischen Strontiumfeldspat eine Dichte von 3.043. Die analytische Bestimmung der Kieselsäure und des Aluminiumoxyds geschah in der gleichen Weise wie früher beim Celsian; das Sr-Ion wurde als Oxalat gefällt, zu Oxyd verglüht und gewogen. Die aus der Schmelze isolierten Krystalle des reinen Strontiumfeldspats ergaben bei der Analyse:

	gefunden	theoretisch
SiO ₂	35.90 Gewichtsprozent	36.94 Gewichtsprozent
Al ₂ O ₃	30.83 »	31.31 »
SrO	33.51 »	31.75 »
	<hr/> 100.24 Gewichtsprozent	<hr/> 100.00 Gewichtsprozent

Das Molekularverhältnis in den synthetischen Krystallen betrug daher SrO : Al₂O₃ : SiO₂ = 1.086 : 1.013 : 2.000.

Für die optischen Untersuchungen wurden teils Dünnschliffe, teils Pulverpräparate verwendet. Die Schmelze des reinen Strontiumfeldspats zeigt in den Schliffen ein aus langen Krystalleiten zusammengesetztes Gefüge ohne Grundmasse. Zwillinge nach dem Karlsbader Gesetz und Durchkreuzungszwillinge sind häufig. Die Krystalle zeigen Spaltrisse parallel der Längsrichtung. Die Auslöschungsschiefe γ in den etwa 5 bis 10 *mm* langen Krystalleiten beträgt maximal 20° gegen die Längsrichtung. In Schnitten mit nahezu senkrechtem Austritt der Mittellinie α beträgt die Auslöschungsschiefe nur etwa 4 bis 8° gegen die Längsrichtung (Fig. 10). Die Licht- und Doppelbrechung mit einer Mischflüssigkeit von Albolin¹ ($n = 1.4741$) und α -Monobromnaphthalin ($n = 1.6580$) gemessen, beträgt für α' (nahezu α) = 1.5741 und γ' (nahezu γ) = 1.5871; $\gamma - \alpha$ etwa 0.0130. Die Messungen beziehen sich auf Natriumlicht. Die Krystalle sind optisch zweiachsig negativ mit großem Achsenwinkel. $2V_{\alpha}$ wurde mit Hilfe der F. Becke'schen Zeichentischmethode gemessen (Mikroskopkonstante $k = 0.07819$ für Mikroskop Fuess Nr. 708) und beträgt zirka 70° (Durchschnittswert); der Anorthit hat einen Achsenwinkel um α von 77 bis 82° .

¹ Albolin ist ein flüssiges Paraffinöl, welches sich sehr leicht mit α -Monobromnaphthalin mischen läßt. Die Mischflüssigkeit hat den Vorteil eines sehr viel längere Zeit konstant bleibenden Brechungsquotienten gegenüber den gewöhnlich verwendeten Mischungen aus Benzol und α -Monobromnaphthalin, bei denen durch Verdunsten des Benzols sich der Brechungsindex viel zu rasch ändert.

jedoch mit größter Vorsicht vorgenommen werden, um einen Substanzverlust durch Verspritzen zu vermeiden.

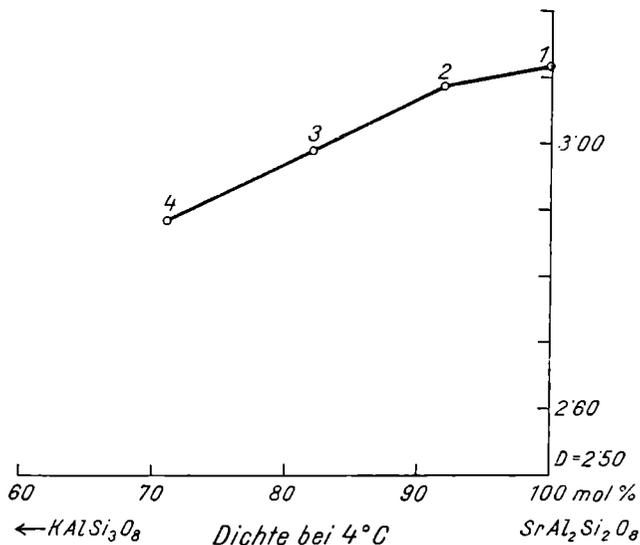


Fig. 11.

Legende zu Fig. 11 (Dichte).

	Molprozent SrAn	D 4° C.
Synthetische Mischkristalle (triklin) {	1.	100 3·118
	2.	92 3·087
	3.	82 2·990
	4.	71 2·884

(Fehlergrenze $\pm 0\cdot001$)

Analysen der Mischkristalle Strontianorthit-Orthoklas.

Gewichtsprozent	1.		2. (M. 1)		3. (M. 2)		4. (M. 3)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
SiO ₂	36·94	35·90	39·28	38·20	41·77	39·48	44·35	43·47
Al ₂ O ₃	31·31	30·83	30·20	30·36	29·05	29·23	27·85	28·40
SrO.....	31·75	33·51	29·05	30·40	26·20	28·36	23·26	23·99
K ₂ O ¹			1·47	1·20	2·98	2·78	4·54	4·42
Summe...	100·00	100·24	100·00	100·16	100·00	99·85	100·00	100·28
Molprozent SrAn.	100·00	100·00	90·00	92·00	80·00	82·16	70·00	71·13
Molprozent Or ...	0·00	0·00	10·00	8·00	20·00	17·84	30·00	28·87

¹ Kalium mikrochemisch bestimmt.

Wie die Kurve Fig. 11 ergibt, wird die Dichte des Strontiumfeldspats mit zunehmendem Orthoklasgehalt von 3·118 auf 2·884 (4) herabgesetzt.

Für die optischen Untersuchungen wurden wieder Dünnschliffe und Pulverpräparate verwendet. Die Schmelzen der Mischungen (1), (2) und (3) waren vollkommen krystallisiert. In der Mischung (3) mit 28·87 Molprozent Or waren die Krystallindividuen jedoch schon sehr klein, mit dem Mikrometerokular gemessen etwa bis 0·3 *mm*. Die Struktur der Krystalle ist teils langnadelig, teils nadelig-büschelig. Die Auslöschungsschiefen $c\gamma$ haben die gleichen Werte wie beim

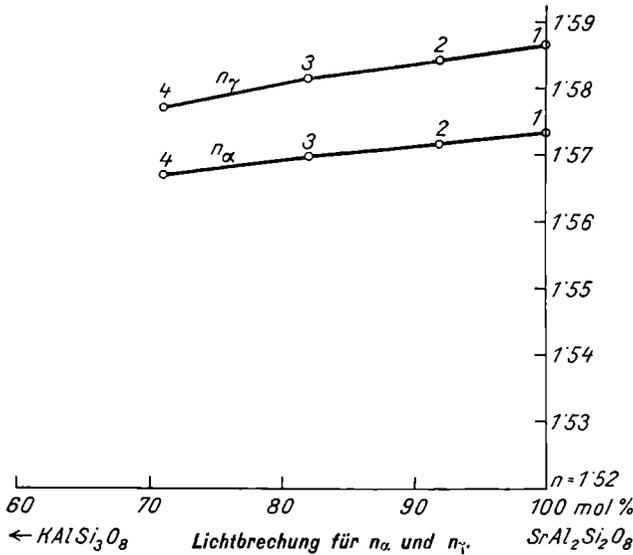


Fig. 12.

Legende zu Fig. 12.

Lichtbrechung.

	Molprozent SrAn	n_{α}'	n_{γ}'	
Synthetische Mischkrystalle (triklin)	1.	100	1·5741	1·5871
	2.	92	1·5719	1·5847
	3.	82	1·5700	1·5817
	4.	71	1·5670	1·5771

Doppelbrechung.

	Molprozent SrAn	$\gamma-\alpha$	
Synthetische Mischkrystalle (triklin)	1.	100	0·0130
	2.	92	0·0128
	3.	82	0·0117
	4.	71	0·0101

reinen Strontiumanorthit; eine Abhängigkeit der Winkel der Auslöschungsrichtungen von der chemischen Zusammensetzung konnte

nicht festgestellt werden. Zonarstruktur fehlt. Die Krystalle sind optisch zweiachsig negativ mit großem Achsenwinkel (zirka 70 bis 72°). Die Lichtbrechung der Mischkrystalle wurde an Pulverpräparaten mit einer Mischflüssigkeit von Albolin und α -Monobromnaphthalin für Natriumlicht gemessen. Sie sinkt mit zunehmendem Orthoklasgehalt von $n_\alpha = 1.5741$ und $n_\gamma = 1.5871$ für den reinen Strontiumanorthit auf $n_\alpha = 1.5670$ und $n_\gamma = 1.5771$ für die Mischung 3 (28.87 Molprozent Or) (Fig. 12). Auch die Doppelbrechung nimmt mit wachsendem Gehalt an Orthoklas deutlich ab.

Wie bei der Mischungsreihe Celsian-Orthoklas versuchten wir auch hier die Beziehungen zwischen Brechungsquotienten und Dichte auf Grund der Formeln von Gladstone und Lorentz-Lorenz zu berechnen. Die Resultate sind in der beistehenden Tabelle dargestellt. Es gilt auch für diese Feldspate das bei Ba-Anorthit Gesagte.

Beziehungen zwischen Brechungsquotienten und Dichte, berechnet auf Grund der Formeln von Gladstone und Lorentz-Lorenz.

Zusammensetzung in Molprozent SrAn	n_β $\left(\frac{\alpha+\gamma}{2}\right)$	d	K Gladstone	K Lor.-Lor.	
100	1.5806	3.118	0.1862	0.10679	} Synthetische Mischkrystalle (triklin)
92	1.5783	3.087	0.1873	0.10751	
82	1.5758	2.990	0.1925	0.11063	
71	1.5720	2.884	0.1983	0.11407	
01	1.5247	2.574	0.2038	0.11860	

¹ Sanidin, Bettendorf. H. Werner, Dissert., Kiel 1910.

Tabelle 2 (Liquiduskurve).

Vers.-Nr.	Molprozent SrAn	Ausgangsmaterial	T_2 in °C.	Zeit in Min.	Phasen, gefunden nach der Abschreckung
1	100	SrAn	1630	10	Krystalle.
2	100	SrAn	1650	10	»
3	100	SrAn	1680	10	Glas.
4	100	SrAn	1660	10	Krystalle und Glas.
1	92	SrAn—Or	1650	10	Glas.
2	92	SrAn—Or	1640	20	Mischkrystalle und Glas.
1	82	SrAn—Or	1600	20	Glas.
2	82	SrAn—Or	1580	20	Mischkrystalle und Glas.
3	82	SrAn—Or	1570	20	Mischkrystalle.
1	71	SrAn—Or	1560	20	Glas.
2	71	SrAn—Or	1540	20	»
3	71	SrAn—Or	1530	20	Mischkrystalle und Glas.

Aus den optischen Untersuchungen geht hervor, daß der Strontiumfeldspat mit dem Orthoklasmolekel Mischkristalle zu bilden vermag, ohne daß seine triklinen Symmetrie gestört wird. Auf Grund der Synthesen ergibt sich eine Aufnahmefähigkeit des Strontiumanorthits für mindestens 28 bis 29 Molprozent Orthoklas.

Nach der gleichen Methode wie bei der Mischungsreihe Celsian-Orthoklas wurde auch hier der obere Punkt T_2 der Schmelzintervalle

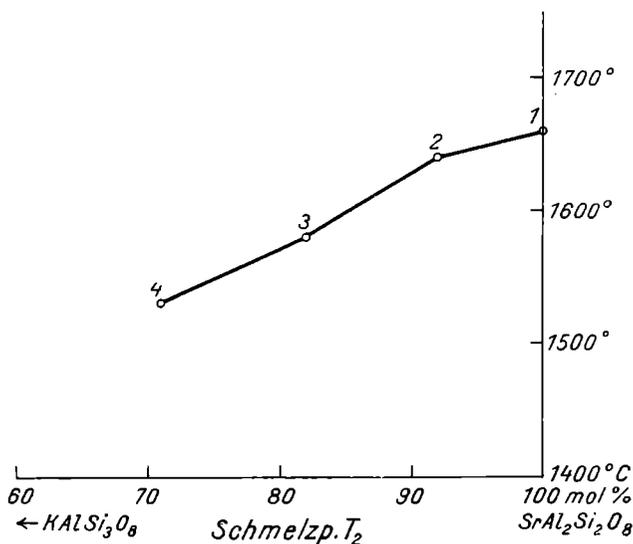


Fig. 13.

Legende zu Fig. 13 (Schmelzpunkte).

	Molprozent SrAn	T_2 (Schm.-P.)	Korr. C. °
Synthetische Mischkristalle (triklin)	1.	100	1660°
	2.	92	1640
	3.	82	1580
	4.	71	1530
			$\pm 15^\circ$

der Mischkristalle zu bestimmen versucht. Der Schmelzpunkt des reinen Strontiumfeldspates liegt nach unseren Feststellungen bei $1660^\circ \pm 15^\circ$ C. Durch den Orthoklaszusatz wird der Schmelzpunkt bis auf $1530^\circ \pm 10^\circ$ C. (3) herabgesetzt. Die Schmelzpunkte T_2 der Schmelzintervalle der Mischkristalle sind in der Kurve zusammengestellt (Fig. 13).

Bei rascher Abkühlung der Schmelzen traten insbesondere in den celsianreichen Mischkristallen eigentümliche Opaleszenz- und Trübungserscheinungen auf, die stets mit einer Änderung der Lichtbrechung verbunden sind. Dies deutet auf eine beginnende

Entmischung, ähnlich wie dies G. Tammann und A. Ruppelt¹ neuerdings an einer ganzen Reihe binärer Salze beschrieben hatten.

Kühlt man sehr rasch ab, so bleiben die Mischkrystalle zwar klar, aber bei längerem Lagern trat wieder die oben beschriebene Opaleszenz ein und sie blieb dann wie bei den Kryptoperthiten dauernd erhalten (Mondsteine). G. Tammann führte die Trübung in den von ihm untersuchten Salzpaaren auf eine Sammlung der Na-Ionen auf gewissen Gittergeraden zurück, wodurch der Brechungsexponent an verschiedenen Stellen der Mischkrystalle verschieden wird, was eben Opaleszenz zur Folge hat. Die Entmischung beginnt von den Oberflächen und den Sprüngen der Krystalle her und wird durch das Vorhandensein kleiner Mengen Wasser begünstigt. Diese Beobachtung ist vermutlich wichtig für die Erklärung der Genesis reiner Albite aus perthitischen Feldspäten in den krystallinen Schiefen.

III. Mischkrystalle Anorthit-Nephelin.

Von Interesse war schließlich eine Reihe von Versuchen, welche die Mischkrystallbildung Anorthit-Nephelin betrafen.

In gewissen Plagioklasen ist der Gehalt an SiO_2 zu niedrig, um der Plagioklasformel zu entsprechen. Man war deshalb gezwungen, die Beimengung des Molekels $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ anzunehmen, welches als Carnegieit isomorph beigemischt sein sollte.

So beschrieben, wie schon in der Einleitung erwähnt, H. S. Washington und F. E. Wright² einen Feldspat, für welchen sie eine Zusammensetzung von der Formel $\text{Ab}:\text{An}:\text{Ne}(\text{Cg}) = 8:10:1$ annahmen und dessen optische Konstanten teilweise von den Werten der zwischen Andesin und Labrador liegenden Plagioklasse abwichen. Nach O. Großpietsch³ wäre dieser Feldspat seinem spezifischen Gewicht nach ein Labrador, nach den optischen Eigenschaften aber ein Andesin. Durch einen Gehalt dieses Feldspates an Kali ($0.75\% \text{K}_2\text{O}$) werden die Verhältnisse noch undurchsichtiger. Auch J. E. Hibsich und A. Scheit⁴ fanden in einem Sanidin vom Eulenberg bei Leitmeritz ein merkliches Defizit an SiO_2 ; die Analyse ergab eine Zusammensetzung von etwa 16 Or, 1 An und 3 Ne(Cg). Ein sehr hoher Gehalt an Nephelinmolekel, nämlich 60% , wurde ferner von H. S. Washington für das von C. F. Rammelsberg⁵ beschriebene albitähnliche Feldspatmineral Sigterit errechnet. Auch in dem von J. F. Williams⁶ analysierten Plagioklas vom Monte Amiata, Siena, war man genötigt, eine Beimengung von $13\% \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ zu postulieren. F. Becke nahm für einen Andesin von Kelchberg

¹ G. Tammann und A. Ruppelt, *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, 197, 65, 1931.

² H. S. Washington und F. E. Wright, *Am. Journ.*, 4, 29, 52, 1910.

³ O. Großpietsch, *Tschem. Min.-petrogr. Mitteil.*, 33, 27 bis 42, 1915.

⁴ J. E. Hibsich und A. Scheit, *Tschem. Min.-petrogr. Mitteil.*, 30, 459, 1911.

⁵ C. F. Rammelsberg, *N. Jb. f. Min. usw.*, II, 71, 1890.

⁶ J. F. Williams, *N. Jb. f. Min. usw.*, Beil.-Bd. 5, 419, 1887.

bei Triebtsch in Böhmen¹, welcher von O. Großpietsch und M. Goldschlag analysiert wurde, auf Grund eines zu geringen SiO_2 -Gehaltes die Anwesenheit des $\text{Ne}(\text{Cg})$ -Molekels an. Allerdings ergab eine nachträgliche chemische Prüfung dieses Feldspatmaterials eine deutlich positive Reaktion auf Chlor, so daß das SiO_2 -Defizit durch eine Beimengung von Sodalith verursacht ist.² In letzter Zeit schließlich ist von T. F. W. Barth³ ein Vorkommen von Anemousit aus einem Basalt von Haleakala und aus einem Olivinbasalt vom Mauna Kea auf Hawaii beschrieben worden, für welchen er im ersten Fall einen Gehalt von 33 Molprozent, im zweiten von 24 Molprozent Carnegieit berechnete.

Synthetische Mischkrystalle auf der Ne-Seite des Diagramms Ne-An sind durch N. L. Bowen⁴ bis zu einem Gehalt von etwa 35 Gewichtsprozent An hergestellt worden; die analogen natürlichen Feldspäte sind später durch F. Becke und J. E. Hibsches⁵ in den Nephelinphonolithen von Bilin und Brüx in Nordböhmen aufgefunden worden. Die Mischkrystalle mit dem höchsten An-Gehalt von etwa 33 Gewichtsprozent sind optisch positiv und besitzen eine sehr niedrige Doppelbrechung: $\gamma - \alpha = 0.002$. Auf der Anorthitseite hingegen sollen nach N. L. Bowen höchstens bis zu 2 Gewichtsprozent $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ aufgenommen werden: »has found, that solid solution of Ne in Anorthit extends only up to 2 per cent«.

Die Mischkrystallbildung des Nephelinmolekels mit dem Anorthit, beziehungsweise mit den Plagioklasen wird durch den Umstand wahrscheinlich gemacht, daß das Molekel $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ bei höherer Temperatur in einer triklinen Modifikation, als Carnegieit, krystallisiert. Die Polymorphie des Nephelinmoleküls wurde sehr genau von N. L. Bowen und J. W. Greig⁶ untersucht, die feststellten, daß der Nephelin bei 1248° aus der hexagonalen, optisch einachsigen Modifikation in eine kubische α -Form übergeht, welche bei niedrigerer Temperatur reversibel in eine mindersymmetrische triklone, optisch zweiachsige β -Form umschlägt. Der Carnegieit kann daher im Schmelzfluß bei höherer Temperatur nicht ohne weiteres in den Anorthit eintreten, da er nicht mehr triklin, sondern kubisch krystallisiert. Darauf hat N. L. Bowen in seinen synthetischen Untersuchungen über das System Ne-An ausdrücklich aufmerksam gemacht.

Der triklone Carnegieit wurde angeblich bisher nur in den von E. Esch⁷ beschriebenen Nepheliniten des Etindevulkans in

¹ F. Becke, Tschem. Min.-petrogr. Mitteil., 35, 3, 31, 1922.

² F. Becke, Tschem. Min.-petrogr. Mitteil., 235, 1931.

³ T. F. W. Barth, Papers fr. t. Geoph. Lab. Carn. Inst. of Washington, Nr. 697, 1930.

⁴ N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sci., 33, 551, 1912.

⁵ F. Becke und J. E. Hibsches, Tschem. Min.-petrogr. Mitteil., 37, 121, 1926.

⁶ N. L. Bowen und J. W. Greig, Pap. fr. t. Geoph. Lab. Carn. Inst. of Wash., No. 571.

⁷ E. Esch, Sitzungsber. d. Berliner Akad., 400, 1901.

Kamerun beobachtet. In diesen Gesteinen finden sich eigentümliche Paramorphosen nach Nephelin, welcher in seiner krystallographischen Umgrenzung noch erhalten geblieben ist. Das Fehlen des natürlichen Carnegieits in der Natur ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß sein Existenzgebiet höher liegt als die durchschnittlichen Krystallisationsintervalle der Gesteinsgemengteile.

Eine Mischkrystallbildung zwischen $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (β -Form) auch auf der Anorthitseite wäre ohne weiteres möglich, denn G. Trömel¹ hat in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Silikate vom Typus des Nephelin und Anorthit gezeigt, daß die Mischkrystallbildung und damit die Ersetzbarkeit des Na^+ durch das Ca^{++} nach Valenzverhältnissen abhängt von der Aufweitung

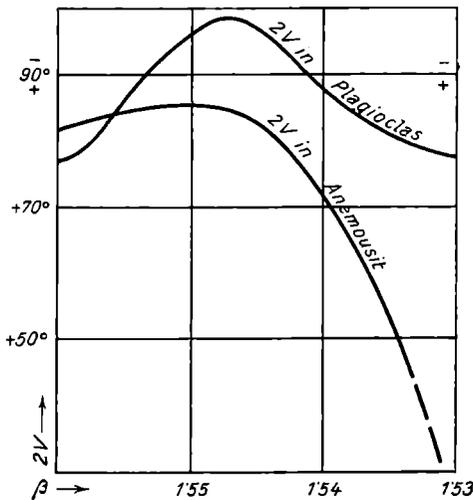


Fig. 14.

des Sauerstoffgitters durch das Al^{+++} . Durch diese Aufweitung vermag das Ca^{++} mit dem größeren Wirkungsbereich (1.06 \AA) das Na^+ (0.98 \AA) zu ersetzen.

Außer N. L. Bowen, dessen Arbeit bereits erwähnt wurde, haben sich u. a. auch A. S. Ginsberg² und E. Dittler³ mit synthetischen Untersuchungen der Mischungsreihe An-Ne und der verschiedenen Nephelinmodifikationen befaßt. Bei der Untersuchung der Mischkrystalle Anorthit-Carnegieit fand z. B. A. S. Ginsberg im Gegensatz zu N. L. Bowen, daß der Anorthit bis 10% $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (β -Form) aufnehmen kann. Schließlich erhielten auch S. J. Thugutt⁴, welcher entwässertes Nephelinhydrat im Leclerque-

¹ Trömel, loc. cit.

² A. S. Ginsberg, Zeitschr. f. anorg. Chem., 73, 285, 1912.

³ E. Dittler, Sitzungsber. d. Wien. Akad., math.-naturw. Kl., Abt. I, 117, 604, 1908.

⁴ S. J. Thugutt, N. Jhb. f. Min. usw., Beil.-Bd. 9, 561, 1894.

Fourquignon-Ofen schmolz und rasch abkühlte, und R. C. Wallace¹ die triklone Carnegieitmodifikation.

Die Beimengung des Carnegieits zum Anorthit muß jedenfalls eine Änderung in dessen optischen Konstanten bewirken, welche auch tatsächlich in den Anemousiten festgestellt ist. Da das Molekularvolumen des Anorthits 100·7 vom Molekularvolumen des Carnegieits 113·3 beträchtlich differiert, müssen die Mischkristalle, wie besonders O. Großpietsch² erörtert hat, merkbare optische Anomalien aufweisen. Bei den bisher beobachteten Anemousiten ist der Carnegieitgehalt allerdings gering und infolgedessen die optischen Abweichungen klein. T. F. W. Barth jedoch hat in den von ihm untersuchten carnegieithaltigen Plagioklasen mit 33 und 24% Cg ein merkliches Abweichen des Achsenwinkels von dem der Plagioklasse beobachtet. Die von T. F. W. Barth aufgestellte Kurve ist wiedergegeben in Fig. 14.

Für die in dem System An-Ne möglichen Verbindungen hat N. L. Bowen folgende physikalische Eigenschaften angegeben:

1. Die optischen Eigenschaften des künstlichen Anorthits sind sehr genau durch N. L. Bowen und H. E. Merwin bekannt geworden: Dichte = 2·765. Zwillingsbildung nach dem Albitgesetz. $\alpha = 1·576$, $\beta = 1·583$, $\gamma = 1·589$, $\gamma - \alpha = 0·013$, $2V_{\alpha} = 80^{\circ} \pm 3^{\circ}$, optisch negativ, Schmelzpunkt 1549°.
2. Der hexagonale Nephelin kristallisiert bereits bei niedriger Temperatur (Bunsenbrenner!) aus einer Natriumwolframschmelze oder aus einem Gemisch von reinstem Na_2CO_3 , Al_2O_3 und SiO_2 durch wiederholtes Erhitzen der Mischung auf 800°. Er besitzt folgende physikalische Konstanten: Prismatischer Habitus wie natürlicher Nephelin, Dichte = 2·619, $\omega = 1·537$, $\varepsilon = 1·533$, Doppelbrechung $\omega - \varepsilon = 0·004$, bemerkenswert geringer als die des Carnegieit. Reversibler Umwandlungspunkt 1248°, Schmelzpunkt der α -Carnegieit-Modifikation 1527°.
3. Der Carnegieit (β -Form) zeigt eine vermutlich triklone, nach zwei Richtungen sehr feine polysynthetische Zwillingsbildung, ähnlich jener des Albit oder des Mikroklin, mit einer Auslöschungsschiefe von etwa 36° gegenüber den Zwillingslamellen. Ähnlich wie im Mikroklin werden diese Zwillingslamellen durch ein zweites System von Lamellen rechtwinklig durchkreuzt. Die Dichte ist 2·513 bei 21° C.; $\alpha = 1·509$, $\gamma = 1·514$, $\gamma - \alpha = 0·0052 - 0·0048$. Der optische Charakter ist negativ wie beim Nephelin. $2V$ ist klein und beträgt etwa 12 bis 15°. Der triklone Carnegieit ist unter 692° stabil und wandelt sich oberhalb dieser Temperatur ähnlich wie der Leucit enantiotrop in eine

¹ R. C. Wallace, Zeitschr. f. anorg. Chem., 63, 1, 1909.

² O. Großpietsch, Tscherm. Min.-petrogr. Mitteil., 33, 27, 1915.

4. reguläre Modifikation (α -Form) um, in die auch der hexagonale Nephelin enantiotrop umschlägt, wenn man ihn über 1248° erhitzt. Die Brechungsquotienten der regulären Carnegieitmodifikation sind bisher nicht bekannt. Bei $226\cdot5^\circ$ besitzt der trikline Carnegieit, wie der Verlauf von Erhitzungskurven zeigte, einen weiteren Umwandlungspunkt in eine noch nicht näher bekannte Modifikation.
Soweit die Angaben N. L. Bowen's.

Zur Untersuchung der Mischkrystallbildung An-Ne auf der Anorthitseite wurde eine Anzahl von Synthesen folgender Zusammensetzung ausgeführt:

1.	100	Molprozent	An		
2.	90	»	An	10	Molprozent Ne;
3.	80	»	An	20	» Ne;
4.	70	»	An	30	» Ne;
5.	50	»	An	50	» Ne,

die wir durch sehr langsames Abkühlen aus dem Schmelzfluß zur möglichst vollständigen Auskrystallisation zu bringen suchten. Die Rohmischungen wurden, nachdem man sie durch ein Sieb von 6000 Maschen pro Kubikzentimeter getrieben hatte, in Portionen von etwa je 100 g in der Mischtrommel durch 6 Stunden gründlich homogenisiert, hierauf in großen Magnesitiegeln im Danubiagasofen bei etwa 1000° C. vorgesintert, der Rand des Sinterkuchens abgeschliffen, die gesinterte Masse fein zerrieben, die Sinterung zweimal wiederholt und das so erhaltene Gemisch im elektrischen Kurzschlußofen niedergeschmolzen und auskrystallisieren gelassen.

Alle Schmelzen enthalten zunächst reinen Anorthit als erstes Ausscheidungsprodukt, weiter finden sich mit sinkender Temperatur ausgeschieden Plagioklase von der Zusammensetzung des Bytownit bis Labradorbytownit; Nephelin konnte krystallisiert einzig und allein nur in den intermediären Schmelzen beobachtet werden. Weder die β - noch die α -Form des Carnegieit wurde in den Schmelzprodukten festgestellt. Es besteht vielmehr zwischen dem Anorthit und der Nephelinschmelze ähnlich wie in dem System Olivin-Kieselsäureschmelze eine Reaktionsbeziehung in der Weise, daß das Nephelinmolekel mit dem zuerst auskrystallisierenden schwer löslichen Anorthit vorerst unter Bildung basischer Feldspäte reagiert.

Da sich die Plagioklase aus der Schmelze nicht isolieren ließen, mußte auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und auf Kontrollanalysen verzichtet werden.

Die optische Untersuchung der Feldspäte geschah nach den Methoden von A. Michel-Lévy und A. Köhler¹ in Doppelzwillingen nach dem Albit und Karlsbader Gesetz (Methode der konjugierten Auslöschungsschiefen), wobei man die von A. Köhler¹

¹ A. Köhler, Tscherm. Min.-petrogr. Mitteil., 36, 49, 1925.

verbesserte Kurve benutzte. Zur Ausmessung sind Schnitte senkrecht M und P notwendig. In solchen Schnitten bestimmt man die Auslöschungsschiefe der Albitleisten 1 und 1' des einen Karlsbader Zwillings und die Auslöschungsschiefe 2 und 2' der Albitleisten des zweiten Karlsbader Zwillingsindividuums gegen die Zwillingstrace. Der Anorthitgehalt unserer synthetischen Feldspäte ließ sich in Doppelzwillingen nach F. Becke¹ auch in solchen Schnitten bestimmen, die senkrecht oder nicht sehr schief zur Vertikalachse c getroffen waren und den Austritt der optischen Achsen im Gesichtsfeld erkennen ließen. Mit Hilfe eines drehbaren Zeichentisches und »Camera lucida« läßt sich speziell bei den anorthitreichen Feldspäten aus dem Interferenzbild in jeder der vier Komponenten der Achsenaustritt bestimmen, daraus φ und λ in bezug auf die Zwillingsgrenze ableiten und der Anorthitgehalt ermitteln; zu diesen Untersuchungen eignen sich Lamellen, von welchen mindestens die eine beim Drehen des Tisches gleiche Interferenzfarbe zeigt; dann wird auch die zweite Lamelle, wenigstens beim Anorthit und den diesem nahestehenden Mischungen, wo die beiden optischen Achsen sehr nahe bei einander liegen, den Austritt der optischen Achse erkennen lassen. Solche Schnitte fanden sich häufiger als Schnitte senkrecht 010. Neuere Methoden, wie die Zonenmethode von A. Rittmann² und die Methode von L. Duparc und M. Reinhardt³ konnten wegen der Kleinheit der Feldspäte und ihrer Ausbildung in schmalen Leisten keine Anwendung finden.

1. Anorthit.

Die Beschreibung dieses synthetischen Feldspates ist schon von E. Dittler erfolgt und derselben nichts hinzuzufügen.⁴

Man erhielt nach 24stündiger Abkühlungszeit aus dem Schmelzflusse bis etwa 5 mm lange und 0.10 bis 0.50 mm breite Leisten, welche idiomorph ausgebildet waren und eine Auslöschungsschiefe von zirka -36° auf 010 besaßen. In Schnitten $\perp a$ wurde die Auslöschungsschiefe im spitzen Winkel zwischen 001 und 010 (α') mit etwa 45° ermittelt.

In Doppelzwillingen konnte nach der Methode der konjugierten Auslöschungsschiefen ermittelt werden:

	1	1'	2	2'	
Schnitt a	47°	45°	32°	—	An $95\frac{0}{10}$
Schnitt b	49°	48°	33°	34°	An $96\frac{0}{10}$

¹ F. Becke, Tscherm. Min.-petrogr. Mitteil., 14, 433, 1895, und F. Becke, Denkschriften d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien, 75. Bd., math.-naturw. Kl., 1904, ferner F. Becke, Tscherm. Mitteil. usw., 18, 556.

² A. Rittmann, Die Zonenmethode. Schweiz. Min. u. Petrogr. Mitteil., 9, 1—46, 1929.

³ L. Duparc und M. Reinhardt, La Determination des plagioklases dans le coup es mines. Mem. de la soc. de Phys. et de Hist. nat. de Geneve, 1924.

⁴ E. Dittler, Tscherm. Mitteil. usw., 29, 289, 1910. Siehe auch N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sci., vol. 33, 564, 1912.

In einem Schnitt $\perp c$ mit negativem Charakter der Doppelbrechung und Verzwillingung nach dem Albitgesetz wurde 1 und 1' gemessen. Kreuzung der Achsenebenen zwischen den optischen Achsen $B_1 B'_1$ und γ . Mittelwert für $2\varphi - 4\cdot6^\circ$. Theoretischer Wert für reinen Anorthit $2\varphi - 5\cdot2^\circ$ ¹.

2. 90 An—10 Ne.

Aus einer Schmelze dieser Zusammensetzung krystallisiert wie bei 1 reiner Anorthit und ein basischer Plagioklas von etwa Bytownitzusammensetzung, dagegen kein Nephelin. Der letztere fehlt sichtbar auch in der Grundmasse, die isotrop die Zwickel zwischen den größeren idiomorphen Feldspatindividuen ausfüllt.

Schnitt $\perp c$: Optischer Charakter (—), verzwillingt nach dem Karlsbader Gesetz, gemessen 1 und 2, Kreuzung der Achsenebenen wie beim reinen An zwischen $B_1 B'_1$ und γ :

Mittelwert für $\varphi - 2\cdot2^\circ$ An 98 $\frac{0}{0}$.

In einem zweiten Schnitt $\perp c$ mit Kreuzung der Achsenebenen zwischen $B_1 B'_2$ und α ; die beiden Achsen auf derselben Seite der Trace von 010:

Mittelwert für $2\lambda - 11\cdot5^\circ$ An 99 $\frac{0}{0}$.

3. 80 An—20 Ne.

In leistenförmigen Schnitten $\perp c$ wurde gefunden: Schnitt a : optischer Charakter (—), Karlsbader Zwillinge verzwillingt nach dem Albitgesetz. Gemessen 1 und 2'. Kreuzung der Achsenebenen zwischen den optischen Achsen $B_1 B'_2$ und α auf derselben Seite der Trace von M :

Mittelwert für $2\lambda - 9^\circ$ An 88 $\frac{0}{0}$
 » » $2\lambda - 11^\circ$ An 91 $\frac{0}{0}$

In Karlsbader Doppelzwillingen erhielt man:

	1	1'	2	2'	
Schnitt a	41°	42°	30°	31°	An 88 $\frac{0}{0}$
Schnitt b	44	—	30	29	An 90
Schnitt c	40	40	30	—	An 87·5

4. 70 An—30 Ne.

Infolge der größeren Viskosität der Schmelze sind die Leisten der Feldspäte recht schmal und brauchbare Schnitte wenig häufig.

¹ F. Becke, Denkschriften, loc. cit. 113. Tabelle, Fig. 4.

In Schnitten $\perp c$: optischer Charakter (—), verzwillingt nach dem Albitgesetz, gemessen 1 und 1', Kreuzung der Achsenebenen zwischen $B_1 B'_1$ und α .

a	$2\varphi + 7 \cdot 2^\circ$	An 88 $\frac{0}{10}$
b	$2\varphi + 8$	An 87

Karlsbader Doppelzwilling:

	1	1'	2	2'	
Schnitt a	45°	44°	28°	--	An 88 $\frac{0}{10}$

Die Brechungsexponenten wurden an Pulverpräparaten bestimmt, indem man zunächst auf den Brechungsquotienten des höher lichtbrechenden Anorthit als die im Überschuß befindliche Komponente einstellte und nun durch Verdünnen der Flüssigkeit die Brechungsexponenten des betreffenden Mischfeldspates maß. Als Mischflüssigkeit diente ein Gemenge von Albin und Monobromnaphthalin, das bereits bei den optischen Bestimmungen der Strontiumfeldspäte beschrieben wurde. In der beiliegenden Tabelle ist die Lichtbrechung der Mischfeldspäte angegeben.

Brechungsquotienten für Na-Licht.

Synthet. Mischkristalle An-Ne (Cg)				Natürliche Plagioklasse			
An-Gehalt der Schmelze berechnet	$n_\alpha (\alpha')$	$n_\gamma (\gamma')$	An $\frac{0}{10}$ gefunden	Bezeichnung	n_α	n_γ	An $\frac{0}{10}$
1. 100 Mol $\frac{0}{10}$	1·5742	1·5869	100 Mol $\frac{0}{10}$	1. Anorthit	1·5756	1·5885	100 Mol $\frac{0}{10}$
2. 90 »	1·5714	1·5838	92 »	—	—	—	—
3. 80 »	1·5680	1·5805	86 »	—	—	—	—
4. 70 »	1·5659	1·5782	81 »	—	—	—	—
				2. Bytownit	1·5640	1·5731	75 »
				3. Labrador	1·5553	1·5632	52 »

Auch in der Mischung 4 ist kein Nephelin auskristallisiert.

In den Präparaten bis zu etwa 30 Molprozent Ne besitzen die Feldspäte leistenförmigen Bau; mit zunehmendem Ne-Gehalt erhalten sie ein büschelförmiges Aussehen. Stets liegen sie in einer glasig bis schwach doppelbrechenden Grundmasse. Zuweilen ist die von H. Müller¹ beschriebene Pflöckstruktur deutlich; sie ist hier durch graphitische Einschlüsse aus dem Tiegelmateriale verursacht. Schmelzen mit noch höherem Ne-Gehalt, bis etwa 50 Molprozent Ne — sie entsprechen ungefähr dem Eutektikum (45 Gewichtsprozent An, 55 Gewichtsprozent Ne) N. L. Bowen's — zeigen in einer viel Ne-führenden Grundmasse von schwacher Licht- und Doppel-

¹ H. Müller, Zentralbl. f. Min. usw., 492, 1930.

brechung (Gypsblättchen!) zahlreiche, nur etwa 0·5 bis 0·6 *mm* große, außerordentlich stark korrodierte, teils auch wieder vollständig aufgelöste Plagioklasleisten, deren Bestimmung bereits Schwierigkeiten bereitete. In Schnitten $\perp a$ wechselt die Auslöschungsschiefe etwa zwischen $+27^\circ$ und $+33^\circ$. Die Feldspate gehören daher dem Labrador bis Bytownit an.

Offenbar ist ein Teil der nephelinreichen Restschmelze zur Bildung von Albitmolekül verbraucht worden.

Der Anorthit setzte sich in unseren Versuchen (2 bis 4) mit der $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Schmelze bei etwa 1000°C . und langsamer Abkühlung derart um, daß nach der Gleichung $3 \text{NaAlSiO}_4 = \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 + \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ an Stelle von Nephelin zunächst durch Polymerisation des Nephelinmolekels Albit entstand, mit dem der Anorthit Mischkrystalle bildete.

Die Krystallisation der oben beschriebenen Plagioklasmischkrystalle wäre also so zu erklären, daß der früh ausgeschiedene Anorthit in der restierenden Mutterlauge zunächst Krystallisation des mit Anorthit isomorphen Albit veranlaßt und erst dann, wenn eine gewisse Absättigung an dieser Komponente erfolgt ist, eine Ausscheidung von Carnegieit folgen könnte, falls es der Chemismus der Mutterlauge zuläßt. Mit anderen Worten, die Affinität des Calciumoxydes zur Kieselsäure ist so groß, daß alle Kieselsäure zunächst möglichst zur Bildung von Plagioklas aufgebraucht wird. Die Kalknatronfeldspäte (große Krystallisationsgeschwindigkeit) sind im trockenen Schmelzfluß eben stabiler als Mischkrystalle von Anorthit mit Carnegieit, die, wie N. L. Bowen nachwies, nur bis zu etwa 2% Carnegieitgehalt existenzfähig sind.

Umwandlung des Nephelins in Alkalifeldspat ist auch in der Natur beobachtet, indem z. B. R. Brauns¹ über den Nephelin vom Laacher See schreibt: »Als Neubildung entwickelt sich aus Nephelin Alkalifeldspat zu radialen Büscheln angeordnet.« R. Brauns hat diese Umwandlung des Nephelins auch durch photographische Abbildungen belegt. Ähnliche pyrometamorphe Umwandlungen in Feldspat zeigt übrigens auch der Nosean vom Laacher See.

Unsere Plagioklase zeigen in den Ne-reichen Mischungen schwache Zonarstruktur, wobei die äußeren Schichten etwas albitreicher waren.

Es war nun festzustellen, ob die zwischen den Plagioklasleisten befindliche Grundmasse aus Nephelin besteht, der bekanntlich in der Grundmasse basaltischer Gesteine nur schwer erkennbar ist. Nach Entfernen des Deckglases und Canadabalsams mit Xylol und Anätzen mit einer leichten Schicht verdünnter Salzsäure, gründlichem Auswaschen derselben und Behandeln der Schiffe mit

¹ R. Brauns, Die Mineralien der niederrheinischen Vulkangebiete, 64, Stuttgart 1922.

wenigen Tropfen einer Lösung von Malachitgrün trat zwar Anfärbung ein, doch fehlte stets die charakteristische Form der Nephelindurchschnitte und es handelte sich ersichtlich um Glas. Dieses gab, mit Kieselflußsäure digeriert, eine Gallerte, aus der rhomboedrisch krystallisierende Doppelsalze sich entwickelten, die auf ein Alkali enthaltendes Aluminat deuten. Die für Aluminat charakteristische Blaufärbung (Beobachtung im reflektierten Licht) entwickelte sich überdies typisch auch bei Behandlung des Schlifves mit einer konzentrierten Patentblaulösung.

E. Lehmann¹ hat neuerdings betont, daß der heteromorphe Charakter einer Magmenentwicklung im wesentlichen abhängt von der Art und dem Mengenverhältnis der Frühausscheidungen. Durch derartige An-reiche Frühausscheidungen könnte in ein und demselben Magma eine Krystallisationsdifferentiation so erfolgen, daß eine ursprünglich atlantisch zusammengesetzte Schmelze zunächst zur Bildung pazifischer Krystallisationsprodukte Veranlassung gibt, wie dies Tom. F. W. Barth bei den »Pazifiziten« beobachtete. Die Molekelsumme der Alkalien und des Calciumoxydes ist in unseren Schmelzen gleich dem Molekularwert für Tonerde; die Schmelzen sind infolge des SiO_2 -Mankos demnach atlantisch zusammengesetzt und könnten petrographisch betrachtet etwa eine von dunklen Bestandteilen freie Fazies von Nephelintephrit liefern, statt dessen entsteht eine pazifische »Anorthositfazies«.

Die molekularprozentische Zusammensetzung der Schmelzen 2 bis 4 war folgende:

90 Mol ⁰ / ₁₀ An — 10 Mol ⁰ / ₁₀ Ne	80 Mol ⁰ / ₁₀ An — 20 Mol ⁰ / ₁₀ Ne
SiO ₂50·00 Mol ⁰ / ₁₀	50·00 Mol ⁰ / ₁₀
Al ₂ O ₃25·00 »	25·00 »
CaO.....22·50 »	20·00 »
Na ₂ O..... 2·50 »	5·00 »
70 Mol ⁰ / ₁₀ An — 30 Mol ⁰ / ₁₀ Ne	
SiO ₂50·00 Mol ⁰ / ₁₀	
Al ₂ O ₃25·00 »	
CaO.....17·50 »	
Na ₂ O..... 7·50 »	

Berechnet man auf Grund der Beobachtung, daß aus unseren Schmelzen nur Anorthit, beziehungsweise basische Plagioklase und kein Nephelin krystallisieren, den normativen Mineralbestand,² so ergibt sich für:

	berechnet	gefunden
2. 90 An bis 10 Ne ein Plagioklas der Zusammensetzung.....	93·00 Mol ⁰ / ₁₀ An	98 Mol ⁰ / ₁₀ An
3. 80 An bis 20 Ne.....	85·67 » An	85—88 » An
4. 70 An bis 30 Ne.....	77·79 » An	87 » An

¹ E. Lehmann, Tscherm. Min.-petrogr. Mitteil., 41, 9, 1931.

² H. S. Washington, Chemical analysis of igneous rocks, 1164, 1917.

Unsere synthetischen Präparate enthalten neben reinem Anorthit Feldspäte bis nur etwa 13 Molprozent Ab, offenbar, weil die hohe Viskosität der Schmelzen der Bildung albitreicherer Krystallisationsprodukte hinderlich war.

Trotz des offensichtlichen Kieselsäuremangels in den Schmelzen hat sich nicht Nephelin gebildet, sondern Feldspat und Glas. Es liegt hier ein Befund vor, der für das Studium der von Tom. F. W. Barth¹ studierten Pazifizitbasalte von Interesse ist: »it has been noted, however, that there occur certain purely feldspathic basalts, without nephelite and usually with olivine, the analyses of which show the presence of very considerable amounts of nephelite in the norm, although none of this appears in the rock.« . . . und weiter: »the conclusion has been arrived at that much of what is apparently a normal plagioklase is in reality anemousite«. Für die Auskrystallisation des letzteren liegen in unseren Schmelzen keine Anhaltspunkte vor, es sei denn, daß die oben als Bytownit bestimmten leistenförmigen Krystalle optisch dieselben Eigenschaften aufweisen wie An-reiche Anemousite von der in dieser Arbeit angegebenen Zusammensetzung unter der Voraussetzung, daß das Nephelinmolekel als Carnegieit krystallisiert vom Anorthit aufgenommen wurde. Derartige An-reiche Anemousite sind bisher aber weder in der Natur bekannt, noch sind sie synthetisch hergestellt. Vermutlich sind sie überhaupt nicht existenzfähig, denn N. L. Bowen konnte Mischkrystalle der beiden Minerale nur an der Carnegieitseite seines Diagramms feststellen. Die von Tom. F. W. Barth studierten Feldspäte der Pazifikinsel führen etwa 58% An und stimmen überein mit den von F. E. Wright angegebenen Daten für den Anemousit von Linosa; sie könnten ebenso gut als Labradore angesehen werden. Sie enthalten beträchtliche Mengen Or und Ab und besitzen nur in den Grundmassfeldspäten optische Eigenschaften, die wesentlich von denen der betreffenden Feldspäte abweichen ($\beta = 1.550$, α noch höher als 1.545, $2V = 60 \pm 3$, optisch positiver Charakter der Db., siehe Fig. 14). Sie enthalten mit 33% Cg, 22% Or und 33% Ab etwa 12% An, sind also noch sehr viel An-ärmer als die Einsprenglingsfeldspäte.

Die Synthese des Anemousit wird nur im System Ne bis Ab gelingen, wobei man gewissermaßen als »Mineralisator« Anorthit in beträchtlichen Mengen wird zufügen müssen. Synthetische Studien hätten daher am ehesten bei einem Anemousit von etwa Labradorzusammensetzung Aussicht auf Erfolg.

¹ Tom. F. W. Barth, loc. cit., 33.

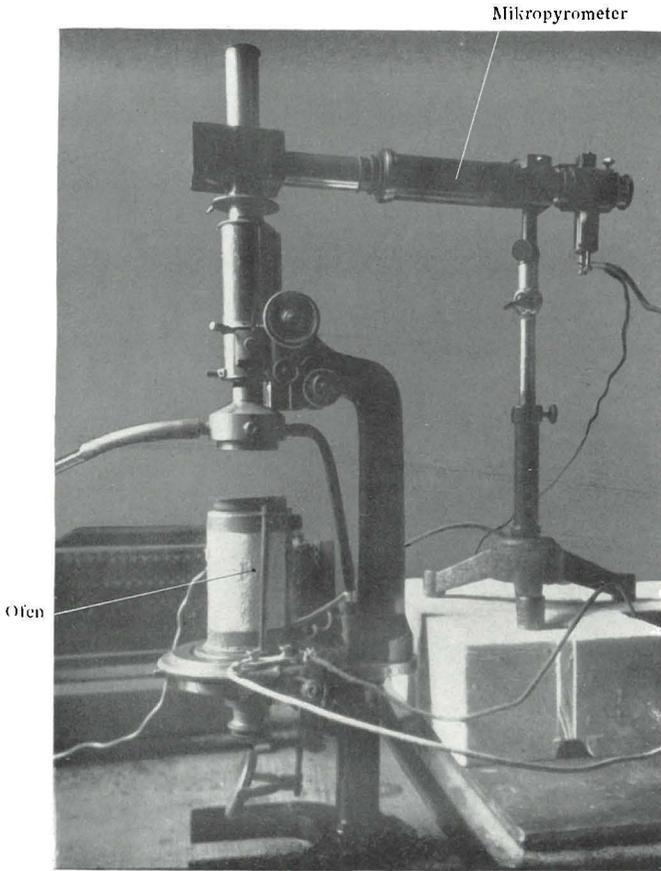


Fig. 1.
C. Doelter'sches Heizmikroskop mit angeschlossenem Mikropyrometer.

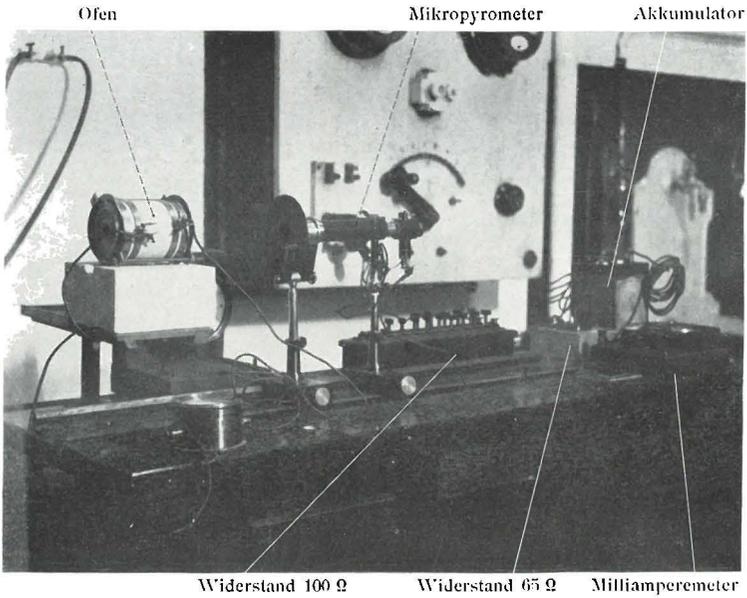


Fig. 2.
Kaskadenofen mit Mikropyrometer und Meßapparatur.



Fig. 3.
Reiner synthetischer α -Celsian.
(+ Nic., 29fache lin. Vergr.)



Fig. 4.
Mischkristalle { 80 Molprozent α -Celsian.
 { 20 » Or.
(+ Nic., 31fache lin. Vergr.)



Fig. 5.
Reiner synthetischer Strontianorthit.
(|| Nic., 29fache lin. Vergr.)



Fig. 6.
Mischkristalle { 80 Molprozent Sr.An,
 { 20 » Or.
(|| Nic., 29fache lin. Vergr.)



Fig. 7.

Mischkrystalle { 80 Molprozent An.
 { 20 » Ne.

Zwillinge nach dem Albit- und Karlsbader Gesetz.
(+ Nic., 31fache lin. Vergr.)



Fig. 8.

Mischkrystalle { 80 Molprozent An.
 { 20 » Ne.

Zwillinge nach dem Albitgesetz.
(+ Nic., 110fache lin. Vergr.)