Über die Schmelzpunkte der Silikate

von

C. Doelter, k. M. k. Akad.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1906.)

In meinen Silikatschmelzen, IV,¹ gab ich die Resultate der Bestimmungen der Schmelzpunkte einiger Feldspate nach der optischen Methode; ich habe damals auseinandergesetzt, daß letztere der thermischen wie auch allen anderen Methoden vorzuziehen ist. Diese Untersuchungen wurden nun auf andere Silikate ausgedehnt.

Wie früher, so ergab sich auch bei diesen, daß zwei Punkte zu unterscheiden sind, der Beginn des Schmelzens und der des Glasigwerdens; allmählich verwandelt sich die kristallisierte Phase in die glasig-isotrope, bis man zu einem Temperaturpunkte gelangt, bei welchem keine Kristalle mehr, sondern nur Glas in Tropfen vorhanden ist. Diese Glaströpfchen sind aber nicht im landläufigen Sinne als flüssig anzusehen, da sie äußerst viskos sind und ein Fließen nicht stattfindet; bei weiterem Erhitzen vergrößert sich der Flüssigkeitsgrad und es wird allmählich bei steigender Temperatur ein Punkt erreicht, bei welchem die Substanz fließt.

Wir hätten demnach drei Punkte zu unterscheiden: den Anfangspunkt, Schmelzbeginn, den Punkt, bei dem die feste Phase verschwunden ist und ein glasig-isotroper, aber viskoser Körper vorliegt, und endlich den Punkt, bei dem jener dünnflüssig wird; doch ist es keineswegs festgestellt, ob letzterer Punkt einer bestimmten Temperatur entspricht und ob

¹ Diese Sitzungsberichte, 1906, Aprilheft.

1330 C. Doelter,

er in manchen Fällen vielleicht dadurch kennbar ist, daß ein Temperaturstillstand eintritt; in vielen Fällen ist dies wohl nicht der Fall, z. B. bei Leucit, Albit, Orthoklas, Labradorit, und dann ist dieser Punkt überhaupt kein ausgezeichneter, da das Glas allmählich seine Viskosität verliert. Dagegen sind die zwei anderen Punkte, der obere und der untere Schmelzpunkt, von Wichtigkeit. Erhitzt man rasch, so wird der untere Punkt nicht bemerkbar werden und wird überschritten.

Würde man den ersteren Punkt als den eigentlichen Schmelzpunkt angeben — und esist wahrscheinlich, daß bei tagelangem Verharren auf diesem Punkte die ganze Masse in die amorph-glasige Phase übergeführt würde — so könnte man zu dem Schlusse kommen, daß ein Körper vorliegt, welcher über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden kann und es sind Day und Allen für Albit (NaAlSi_aO_a) dieser Ansicht.¹

Disposition des Apparates. Den Apparat zur optischen Bestimmung des Schmelzpunktes beschrieb ich früher.² Ich habe jetzt die Disposition etwas abgeändert. Das Schmelzen wird in einer kleinen Quarzglasschale wie früher ausgeführt, diese ruht jetzt auf einem kleinen Dreifuß aus Platin und das Thermoelement wird von oben eingeführt und taucht in das Pulver, es muß jedoch, um das Gesichtsfeld des Mikroskopes nicht zu stören, am Rande befestigt werden, wo die Temperatur 10 bis 15° höher ist als in der Mitte, die erhaltenen Temperaturen sind daher eher etwas (um jenen Betrag) zu hoch.

Im Anfang wandte ich Öfen an, die nur 6 cm Höhe hatten. Dieselben eignen sich besonders dort, wo es sich um die Reihenfolge der Ausscheidung handelte. Für höhere Temperaturen sind sie weniger geeignet, da man schwer über 1260° erreicht, auch werden die Temperaturmessungen in einem so kleinen Ofen nicht so genau sein, weil das Thermoelement nur 4 cm in den Schmelzraum hineinreicht. Ich habe daher die Höhe der Öfen allmählich vergrößert und bin zu solchen von 9 cm Höhe und endlich von 11 cm Höhe übergegangen, speziell für

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. 54 (1906).

² Silikatschmelzen, I. Diese Sitzungsberichte, Bd. 113, p. 177 bis 249 (1904).

Schmelzpunktsbestimmungen, bei welchen starke Vergrößerung überflüssig ist.

Der Ofen wurde gegen früher etwas erhöht, damit das Thermoelement mindestens 60 mm in den Ofen eintaucht, damit nicht zu niedere Temperaturen erhalten werden.

Die nötige Vergrößerung beim Schmelzprozesse braucht keine große zu sein und genügt 30- bis 50fache, bei der Erstarrung ist jedoch eine stärkere Vergrößerung wünschenswert. Die Kühlung des Objektivs gelingt auch bei sehr geringem Abstande von dem Ofen sehr gut, der Verschluß des Ofens wird durch eine Quarzglasplatte bewerkstelligt. Das Erhitzen wird allmählich eintreten, doch wäre wünschenswert, es noch zu verlangsamen, wodurch allerdings der Versuch sehr lange andauern würde.

Ich schalte zwei Präzisionsgalvanometer abwechselnd ein und verwende, wenn die Versuche wiederholt werden müssen, verschiedene Thermoelemente, welche beide von der physikalischen Reichsanstalt geprüft sind. Es werden die Millivolt abgelesen und die Temperaturzahlen des Galvanometers durch die von der physikalischen Reichsanstalt gegebenen Zahlen korrigiert, wobei sich aber nur Abweichungen von 2° ergaben. Ferner wird auch von Zeit zu Zeit der Schmelzpunkt des Goldes nach derselben Methode gemessen und mit dem für diesen jetzt gültigen Wert von 1063° verglichen; die Abweichungen betrugen höchstens einige Grade.

Immerhin sind ja vielleicht Fehler von $\pm 10^\circ$ noch denkbar, die aber bei diesen hohen Temperaturen keine Rolle spielen.

Zur Kontrolle der Vorgänge ist öfteres Photographieren der Schmelzen von großer Wichtigkeit, wie ich schon früher hervorgehoben, wobei zuerst bei gewöhnlicher Temperatur das Pulver photographiert wird und dann bei Beginn des Schmelzens, bei Eintritt des glasig-isotropen Zustandes, nach der Wiedererstarrung beim Abkühlen, eventuell auch noch zwischen jenen Temperaturpunkten. Leider ist bei Anwendung

¹ Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen. Diese Sitzungsberichte, 1906, Aprilheft.

1332 C. Doelter,

von rotempfindlichen Platten die Expositionszeit bei Temperaturen unter 1200° zu lang, nämlich 1½ bis 2½ Minuten.¹

Schmelzpunkt des Fassaits.

(Tafel II.)

Gewählt wurde ein frischgrüner reiner kleiner Kristall vom Monzoni; die chemische Zusammensetzung ist nach meiner Analyse. ²

SiO_2	 44.76
Al_2O_3	 10.10
$\mathrm{Fe_2O_3}$	 5.09
Fe O	 2.09
MgO	 13.65
CaO	24 · 90

Frühere Versuche mit Fassait nach der thermischen Methode hatten 1200 bis 1220° ergeben.

Diese konnten aber nicht so genau sein, weil größere Mengen frischen und reinen Fassaits schwer zu beschaffen waren. Nach der von mir früher angewandten Tetraedermethode hatte sich 1200 bis 1220° für das Schmelzintervall ergeben und die direkte Beobachtung an feinen Splittern für den Schmelzbeginn 1210° und es stimmen diese Zahlen mit den neuen recht gut überein.

	Z	eit	Temperatur	Verhalten des Pulvers
5	h	0^{m}	1180°	Keine Veränderung.
5	h	5^{m}	1185°	Keine Veränderung.
5	h	15 ^m	1195°	Kleine Rundung der Ecken einzelner Bruch-
				stücke.
5	h	20 ^m	1200°	
5	h	25™	1200°	Deutliche Rundung der Umrisse.
5	h	30m	1205°	Tropfenbildung.
5	h	35^{m}	1205°	Vermehrung der Tropfen.

¹ Sämtliche Aufnahmen in den Tafeln I und II mit Ausnahme der den Olivin aus Kapfenstein betreffenden wurden mit Rotfilter gemacht, letztere mit Gelbfilter ist wenig deutlich; vergl. Anm. p. 1345.

² Tschermak's Mineral. Mitt., 288, Bd. I (1877).

Zeit	Temperatur	Verhalten des Pulvers
5 ^h 45 ^m	12 15°	Alles ist glasig, keine festen Teile mehr.
5 ^h 50 ^m	1225°	Die Dünnflüssigkeit beginnt.
$5^{h} 55^{m}$	1230°	Plötzliche Änderung des Gesamtbildes, alles
		ist dünnflüssig, durchsichtig.
6 ^h 0 ^m	1240°.	

Demnach beginnt der Schmelzfluß bei zirka 1195°; bei 1205° sind feste und flüssige Phase noch vorhanden, während bei 1215° alles in die isotrope Phase umgewandelt ist und bei 1230° die bisher mehr viskose Schmelze plötzlich ganz dünnflüssig wird.

Auch dieser Fassait wurde im Schmelzflusse photographiert, und zwar bei 1195°, wo flüssige und feste Phase noch vorhanden sind, und bei 1240°, als alles schon dünnflüssig war (vergl. Taf. II, Fig. 1, für das erstgenannte Photogramm).

Demnach ist der Schmelzbeginn bei zirka 1195° etwas tiefer, als früher gefunden, und der zweite Punkt stimmt gut überein mit den früheren Beobachtungen.

Bemerkenswert ist, daß hier, was nur bei wenigen Silikaten der Fall ist, die drei Punkte: Beginn des Schmelzens, das Isotropwerden und der Eintritt der Dünnflüssigkeit sehr nahe beieinander liegen und daß der letzte sehr gut wahrnehmbar ist; bei diesem Silikat ändert sich unmittelbar über dem Schmelzpunkte die Viskosität.

Schmelzpunkt des Diopsids.

Es gelang mir, vollkommen weißen Diopsid vom Zillertal, der ganz durchsichtig und wasserhell und frei von allen Einschlüssen ist, zu erhalten; die Prüfung auf Eisen gab ein negatives Resultat und ist demnach anzunehmen, daß hier das Silikat $CaMgSi_2O_6$ ohne die isomorphe Beimengung von $CaFeSi_2O_6$ vorliegt.

```
Zeit Temperatur Verhalten des Pulvers

4<sup>h</sup> 10<sup>m</sup> 1310° Keine Veränderung.

4<sup>h</sup> 20<sup>m</sup> 1310° Kleine Veränderung an den Rändern.

4<sup>h</sup> 25<sup>m</sup> 1315° Bildung von Tropfen.

4<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> 1315° Starke Veränderung der Umrisse.
```

2	Zeit	Temperatur	Verhalten des Pulvers
4^{h}	35 ^m	1315°	
4^{h}	40^{m}	1320°	Fast alles ist flüssig.
4^{h}	45^{m}	$1325\mathbf{°}$	Man hat nur noch größere oder kleinere
			Tropfen.
4^{h}	50^{m}	1330°	Die Flüssigkeit ist heller.
4^{h}	55 ^m	1330°	_
5^{h}	$O_{\mathbf{m}}$	13 3 5°	Alles ist dünnflüssig, man sieht keine einzelnen
			Tropfen, sondern nur eine Flüssigkeitsschicht.
5^{h}	5 ^m	1340°	Helle dünnflüssige Schicht.

Demnach ist der Anfang der Veränderung bei zirka 1305°, bei 1330° hat man keine kristallisierte Phase, sondern nur eine noch viskose Flüssigkeit, welche bei 1340° dünnflüssig geworden ist. Wir haben also hier im Gegensatz zu den Plagioklasen ein kleines Schmelzintervall von 1305 bis 1330°.

Photogramme.

Die Schmelzvorgänge wurden in den verschiedenen Stadien photographiert, und zwar bei:

- 1. 1200° Keine Veränderung des ursprünglichen Pulvers (Taf. I, 1).
- 2. 1315° Die Hauptmasse ist in eine viskose Flüssigkeit umgewandelt, doch sind noch einzelne feste Teile vorhanden (Taf. I, 2).
- 3. 1350° Es liegt eine ziemlich dünnflüssige durchsichtige Schicht vor (Taf. I, 3).
- 4. 1260° Die abgekühlte Masse zeigt einzelne Diopsid-Mikrolithe (Taf. I, 4).

Nun wird auch das von J. Vogt¹ erhaltene Ergebnis bei der Erstarrung eines künstlichen Diopsides verständlich. Dieser Forscher hat nach der üblichen Methode die Abkühlungskurve des Diopsids berechnet. Bei 1330° verläuft die Kurve etwas horizontal, um allmählich bei 1200° abzufallen; merkwürdig ist allerdings dabei, daß dieser Kurventeil konkav und erst von

¹ Die Silikatschmelzlösungen, II. Kristiania, 1905.

1200° an etwas konvex ist. Den Inflexionspunkt nimmt Vogt als Schmelzpunkt an; der Schmelzpunkt des eisenfreien Diopsids liegt aber bereits bedeutend höher als der des eisenhaltigen, der bei 1265° liegt.

Wegen der Unterkühlung könnten wir recht gut annehmen, daß der Erstarrungspunkt tiefer läge, aber die Deutung des Punktes von 1200° als Erstarrungspunkt ist mir unwahrscheinlicher als folgende: Der wirkliche Schmelzpunkt des eisenfreien Diopsids ist nicht 1225°, sondern um zirka 100° höher gelegen, da wir hier 1330° für diesen fanden, und bei dieser Temperatur haben wir auch ein horizontales Kurvenstück, das allerdings dann allmählich abfällt. Nun können aber die Messungen nicht so genau sein, weil eine sehr große Menge vorhanden war, schichtenweise Abkühlung eintrat und Rühren nicht möglich war, was ja auch Vogt's Meinung (p. 17) ist, und ist daher der von ihm gedachte Inflexionspunkt vielleicht der Punkt, bei dem die totale Erstarrung bereits eingetreten war. Zu verwundern ist nur, daß die Vogt'sche Kurve konkav verläuft statt konvex; dies läßt sich vielleicht durch die Schwierigkeiten einer genauen Messung erklären.

Dem Punkte von 1200° ist aber auch aus der Vogtschen Zeichnung keine zu große Bedeutung beizulegen, da er nicht deutlich hervortritt, er kann der Kristallisationsendpunkt sein, aber die Erstarrung findet zum größten Teil viel früher statt.

Diopsid von Nordmarken.

Der dunkelgrüne Diopsid von Nordmarken zeigt nach meiner Analyse¹ folgende Zusammensetzung (er kommt bekanntlich in schönen Kristallen vor):

SiO_2	 50.91
Fe_2O_3	 0.76
FeO	 17:34
Al_2O_3	 0.17
MnO	 0.21
MgO	 27-21
CaO	 22.93

¹ Tschermak's Mineral-petr. Mitt., I (1878), 61.

Ein früherer Versuch hatte für den Schmelzbeginn 1135 bis 1140° ergeben, also ziemlich nahe dem jetzt erhaltenen Punkte gelegen.

Zeit	Temperatur	Verhalten des Präparates
4 ^h 10 ^m	1095°	Keine Veränderung.
$4^{\text{h}} 15^{\text{m}}$	1115°	Keine Veränderung.
$4^{\text{h}} 20^{\text{m}}$	1125°	-
$4^{\rm h}~25^{\rm m}$	1135°	Rundung der Ecken und Kanten.
4 ^h 30 ^m	1135°	Fortschritt der Veränderungen am Rande der
		Bruchstücke.
$4^{\rm h}~35^{\rm m}$	1135°	-
$4^{\text{h}}\ 40^{\text{m}}$	1145°	Die Zacken und Ecken verschwinden.
$4^{\rm h}~45^{\rm m}$	11 4 5°	
4 ^h 50 ^m	1150°	Tropfenbildung.
4 ^h 55 ^m	1155°	Tropfenbildung.
5 ^h 0 ^m	1160°	Keine feste Phase mehr, nur Tropfen.
5 ^h 10 ^m	1160°	-
5 ^h 20 ^m	11 6 5°	Die Flüssigkeit wird durchsichtig.
$5^{\rm h}~25^{\rm m}$	11 7 5°	Die Flüssigkeit wird ganz dünnflüssig.

Der Schmelzbeginn ist daher bei 1135° , bei 1160° ist keine feste Phase mehr vorhanden und bei 1175° ist alles dünnflüssig. Bezeichnen wir mit T_1 den Beginn, so wäre das Intervall zwischen T_1 und dem Moment, wo keine kristallisierte Phase mehr vorhanden ist, 25° ; doch erst 15° höher tritt vollkommene Dünnflüssigkeit ein. Also auch hier liegen die drei Punkte sehr nahe beieinander.

Wir haben also für den Schmelzbeginn 1135° wie früher, für den Punkt der totalen Umwandlung in die glasig-isotrope Phase 1160°, demnach ein Intervall von 25°, bei 1175° tritt Dünnflüssigkeit ein.

Endlich wurde noch ein künstlich dargestellter Diopsid CaMgSi₂O₆ untersucht, welcher die drei Punkte 1305°, 1330°, 1345° ergab; diese Beobachtung stimmt mit einer des Herrn Pöschl überein, welcher im Horizontalofen für die ersten Punkte 1300 bis 1325° fand.

Übersehen wir die Resultate bei den verschiedenen Diopsiden, so ergibt sich:

1. Diopsid, künstlich (CaMgSi₂O₆).

Beginn des Schmelzens
Diopsid, eisenfrei, vom Zillertal.
Beginn des Schmelzens
Verschwinden der kristallisierten Phase1330°
Eintritt vollkommener Dünnflüssigkeit
Diopsid von Ala (2·91% FeO).
Beginn des Schmelzens
Verschwinden der kristallisierten Phase
Eintritt vollkommener Dünnflüssigkeit —

Diopsid von Nordmarken.

Beginn des Schmelzens1135	5 °
Verschwinden der kristallisierten Phase)°
Eintritt vollkommener Dünnflüssigkeit	;°

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Schmelzkurve der Diopside dem Typus I von Bakhuis-Roozeboom angehört; übrigens hat Herr Pöschl in meinem Laboratorium an künstlichen Mischungen der Diopsidreihe zahlreiche Beobachtungen ausgeführt, die dasselbe Resultat ergaben.

Nephelin von Monte Somma.

Nephelin hatte ich früher schon untersucht und dafür 1090 bis 1130° gefunden. Doch war es mir bisher nicht möglich gewesen, ganz reines Material zu untersuchen, denn es ist kaum möglich, einigermaßen reine Nepheline in genügender Menge zu erhalten. Nur vermittels der mikroskopischen Methode, die ja sehr wenig Material erfordert, ist es möglich, genauer den Schmelzpunkt zu bestimmen. Ich opferte zu diesem Zwecke einen kleinen durchsichtigen Kristall (Prisma mit der Basis), der

dann noch unter dem Mikroskop untersucht wurde und sich als rein erwies.

2	Zeit	Temperatur	Verhalten des Pulvers
4^{h}	$O_{\mathbf{m}}$		
4^{h}	5^{m}	1110°	Beginn des Schmelzens, an manchen Stellen
			Rundung.
4^{h}	$10^{\mathbf{m}}$	1130°	Deutliche Rundung.
$4^{\rm h}$	15^{m}	1140°	Fortschreiten der Abrundung.
4^h	20^{m}	11.45°	
$4^{\rm h}$	25^{m}	1145°	Tropfenbildung.
4^{h}	30^{m}	1150°	Nur wenig Festes mehr, sehr viele Tropfen.
4 ^h	35 ^m	11 5 5°	Einzelne Teile werden dünnflüssiger, durchsichtig.
4 h	4 O m	11000	3
4"	40 ^m	1160°	Vermehrung dieser durchsichtigen Teile.
$4^{\rm h}$	$45^{\rm m}$	1170°	Keine festen Teile mehr, nur noch Tropfen,
			die aber meist zäh sind.

Demnach ist hier der Schmelzbeginn bei 1110° und der Punkt, bei dem alles geschmolzen ist, bei 1160°. Der Punkt der Dünnflüssigkeit ist hier kein ausgezeichneter Knickpunkt. Der Beginn des Schmelzens ist also ziemlich mit dem früher gefundenen übereinstimmend.

Eläolith von Miasc.

Für dieses Silikat waren die Resultate verschiedener früher Versuche ziemlich verschieden, indem Versuche zuerst nur 1100 bis 1125° gaben, während andere im Horizontalofen gegen 1200° zeigten.

Nun ist allerdings der Eläolith nicht immer rein und war es daher wichtig, zu konstatieren, ob der Unterschied gegen Nephelin ein so bedeutender war.

Die betreffenden zum Schmelzen bestimmten Bruchstücke wurden sorgfältig von Verunreinigungen befreit und unter dem Mikroskop auf Reinheit untersucht.

Die Resultate sind folgende:

2	Zeit	Temperatur	Verhalten des Pulvers
5^{h}	15^{m}	1125°	Noch unverändert.
$5^{\rm h}$	20^{m}	1130°	Kleine Veränderung an den Rändern.

Zeit	Temperatur	Verhalten des Pulvers
5 ^h 25 ^m	1140°	Deutliche Veränderung.
5 ^h 30 ^m	1155°	Fortschreiten der Rundung der Bruchstücke.
5 ^h 35 ^m	1155°	Einzelne Teile fließen zusammen.
5 ^h 40 ^m	1170°	Bildung von Tropfen.
$5^{\rm h}$ $45^{\rm m}$	1180°	Nur wenig feste Teile mehr.
$5^{\rm h} 50^{\rm m}$	1190°	Alles zähflüssig und geschmolzen.
6^{h} 0^{m}	119 5°	Beginn der Dünnflüssigkeit.
6 ^h 10 ^m	1205°	Alles in zum Teil dünnflüssigen Tropfen.
6 ^h 15 ^m	1210°	Die Dünnflüssigkeit nimmt zu.

Der Schmelzpunkt des Eläoliths ist demnach zwischen 1130 bis 1190° gelegen, doch tritt Dünnslüssigkeit erst später, von zirka 1220° an, ein. Da sie aber ganz allmählich eintritt, so haben wir wahrscheinlich keinen besonderen Temperaturpunkt zu verzeichnen.

Der Schmelzpunkt des Eläoliths ist demnach etwas höher als der des Nephelins gelegen, obgleich das angewandte Material keineswegs zersetzt, sondern sehr frisch war.

Bei der Abkühlung wurde beobachtet, daß zwischen 1135° bis 1110° einzelne Kristallskelette sich abscheiden, doch erstarrte der größte Teil der Schmelze glasig.

Zweiter Versuch mit Eläolith.

Es war dasselbe Mineral verwendet worden. Die Resultate sind folgende:

Zeit	Temperatur	Beobachtung
$3^h 45^m$	1145°	Unbedeutende Veränderung der Umrisse.
3 ^h 50 ^m	1155°	
$3^{\rm h}~55^{\rm m}$	1165°	Deutliches randliches Anschmelzen.
4h $0m$	1175°	Stärkere Veränderung.
4 ^h 5 ^m	1185°	Tropfenbildung an vielen Stellen.
4^h 10^m	1190°	Fast alles ist in Tropfen umgewandelt.
4^{h} 15^{m}	1190 ^m	_
4^h 20^m	1195°	Keine feste Phase mehr.
4^{h} 25^{m}	1200°	Manche Teile wurden durchsichtig.
$4^{\rm h} \ 30^{\rm m}$	1200°	_
$4^h\ 35^m$	1210°	Vieles wird dünnflüssig.

Zeit	Temperatur	Beobachtung
4 ^h 40 ^m	1210°	_
$4^{\rm h}~45^{\rm m}$	1215°	_
$4^{\rm h}~55^{\rm m}$	1225°	Der größte Teil ist dünnflüssig
5 ^h 5 ^m	1240°	Zunahme der Dünnflüssigkeit.

Es ist zu bemerken, daß hier bis 1150° rascher erhitzt worden war und daß vielleicht diesem Umstande die etwas höhere Temperatur des Beginnes des Schmelzprozesses zuzuschreiben ist. Demnach ist dieser bei diesem zweiten Versuche bei 1145° gelegen, während die feste Phase bei 1195° verschwand.

Bei der Erstarrung bildeten sich von 1155° an Kriställchen und bei 1145° wurden weitere beobachtet, bei 1115° war alles fest, das Ganze aber nur zum kleinsten Teil in Kristallen erstarrt, sondern hauptsächlich glasig.

Ich habe auch die Schmelzpunktsbestimmung nochmals nach der Tetraedermethode¹ wiederholt und diesmal rasch erhitzt; hiebei ergab sich ein höherer Schmelzpunkt, was ich der raschen Erhitzung zuschreibe, nämlich Schmelzbeginn 1170°, vollkommene Umwandlung in amorph-glasige Phase 1220°; nach derselben Methode hatte B. Vukits² die Zahlen 1140° und 1190° gefunden, die mit der mikroskopischen Methode übereinstimmen; hiebei war langsam erhitzt worden. H. Reiter fand um 20° höhere Zahlen als die letztgenannte.

Olivingruppe.

Bei den Olivinen ist der Schmelzpunkt ungemein von dem Eisengehalte abhängig, was begreiflich ist, wenn man bedenkt, daß der Schmelzpunkt von Fe₂SiO₄ bei zirka 1100° liegt, der des reinen Mg₂SiO₄ zwar unbekannt, aber jedenfalls sehr hoch ist und vielleicht zwischen 1500 bis 1600° liegt oder noch höher sein kann. Ein Forsterit, welchen ich in dieser Hinsicht erprobte, war bei 1500° noch nicht geschmolzen, höhere Temperaturen standen mir nicht zur Verfügung, so daß ich gegenwärtig diese Frage nicht entscheiden kann. Brun erwähnt

¹ Tschermak's Min. petr. Mitt., 1903, Bd. 22.

² Centralblatt für Mineralogie etc., 1905.

Schmelzpunkte von 1700 bis 1800°, jedenfalls dürfte der Schmelzpunkt nicht viel tiefer liegen wie der des Quarzes.

Edler Olivin.

Diesen Olivin hatte ich von der Firma Dr. Krantz als aus Ceylon stammend bezogen, doch soll auf Ceylon selbst kein edler Olivin vorkommen und hat dieser Olivin auch mit jenem große Ähnlichkeit, welcher sonst auch die Bezeichnung »Edler Olivin aus Ägypten« trägt.

Die chemische Zusammensetzung dieses Olivins ist nach einer Analyse von M. Vučnik

was einer Mischung

$$\left. \begin{array}{l} 8 \operatorname{Mg_2SiO_4} \\ \operatorname{Fe_2SiO_4} \end{array} \right\}$$

entspricht.

2	Zeit	Temperatur	Verhalten des Präparats
4 ^h	55^{m}	1260°	Unverändert.
$5^{\rm h}$	$O^{\mathbf{m}}$	1300°	Unverändert.
5^{h}	5^{m}	1315°	Deutliche Veränderung des Präparats, welche
			offenbar mit der Oxydation des Eisens
			zusammenhängt, jedoch tritt keine

```
Schmelzung ein.
5<sup>h</sup> 20<sup>m</sup> 1365°
5<sup>h</sup> 25<sup>m</sup> 1395°
                         Beginn der randlichen Veränderung.
5<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> 1400°
5<sup>h</sup> 40<sup>m</sup> 1405°
                         Stärkere Rundung.
5<sup>h</sup> 45<sup>m</sup> 1410°
                       Ein Teil ist bereits geschmolzen.
5<sup>h</sup> 55<sup>m</sup> 1410°
                       Keine feste Phase mehr.
6<sup>h</sup> 0<sup>m</sup> 1420° Noch nicht dünnflüssig.
6<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>
            1435°
                        An vielen Stellen ist Dünnflüssigkeit zu beob-
                         achten.
```

6^h 15^m 1445° Dünnflüssigkeit ist sehr deutlich.

Demnach liegen Beginn des Schmelzens und Verschwinden der festen Phase hier sehr nahe beieinander, 1395 bis 1410°,

also nur im Intervalle von 15°, aber die Dünnflüssigkeit selbst, welche aber vielleicht kein ausgezeichneter Punkt ist, tritt erst bei viel höherer Temperatur ein.

Es wurde noch ein Versuch im Horizontalofen mit einem Tetraeder gemacht und hiebei folgende Werte erhalten: Bei 1305° Braunwerden der Masse durch Oxydation, bei 1390° ist der Anfang des Schmelzens wahrzunehmen, bei 1400° sind die Kanten des Tetraeders zusammengeflossen, bei 1430° war das Tetraëder zusammengeschmolzen. Die Daten differieren wenig in Anbetracht der verschiedenen Methoden.

Olivin von Monte Somma.

Es gibt verschiedene Olivine in den Auswürflingen des Monte Somma, welche von Hellgelb bis Braungelb schwanken und die natürlich im Eisengehalt voneinander differieren, daher sind auch ihre Schmelzpunkte sehr voneinander verschieden.

Die gelbe Varietät mit einem Stich ins Braune, welche ich untersuchte, wurde analysiert und ergab einen Eisengehalt von $13\cdot14^{\circ}/_{\circ}$ FeO.

Für zwei verschiedene Varietäten vom Monte Somma hatte ich an Splittern im Horizontalofen gefunden: 1340 bis 1360° und 1265 bis 1290° und, wie wir sehen werden, stimmt erstere Beobachtung ziemlich gut mit der neuen. Diese Methode ist jedoch weniger genau.

Neuerdings untersuchte ich diesen Olivin unter dem Mikroskope und erhielt folgende Resultate:

Zeit Te	emperatur	Verhalten des Pulvers
$10^{\rm h}~25^{\rm m}$	1240°	Keinerlei Veränderung.
$10^{\rm h}~35^{\rm m}$	1255°	Veränderung des Präparats. Es bilden sich
		schärfere Partien aus, ohne daß Schmelzen
		eintritt, wahrscheinlich tritt Oxydation ein-
10 ^h 45 ^m	1270°	Veränderung durch Oxydation.
10 ^h 50 ^m	1315°	Beginn des Schmelzens.
11 ^h 0 ^m	1305°	Tropfenbildung.
11 ^h 5 ^m	1320°	Zusammenfließen einzelner Teilchen.
11 ^h 15 ^m	1325°	Häufigere Tropfenbildung.

Zeit Temperatur		Verhalten des Pulvers
$11^h 25^m$	1335°	
11 ^h 30 ^m	1350°	Keine feste Phase mehr vorhanden.
11 ^h 30 ^m	1365°	Einzelne Teile sind dünnflüssig.
11 ^h 40 ^m	1385°	Sehr viel Dünnflüssiges.

Demnach haben wir hier ein Intervall von 1310 bis 1350° für den Beginn des Schmelzens und das Verschwinden der festen Phase, aber auch hier tritt die Dünnflüssigkeit erst viel später ein.

Es wurde nun nach der erwähnten Tetraedermethode die Bestimmung durchgeführt und es ergab sich:

Veränderung durch Oxydation	12 75°
Beginn des Schmelzens	1330°
Flüssige Phase	1370°
Dünnflüssigkeit	1390°

Olivin von Kapfenstein.

(Tafel II.)

Für den Olivin von Kapfenstein hatte ich früher nach der allerdings nicht sehr genauen Methode, bei welcher Splitter im Horizontalofen beobachtet wurden, 1275° erhalten.

Da neuerdings von G. Tschermak¹ eine Analyse des Kapfensteiner Olivins an gelbgrünem Olivin vorgenommen worden ist, so versuchte ich an einer ähnlichen Varietät den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Die Analyse von G. Tschermak ergab:

SiO_2	 40.82
Al_2O_3	 0.13
FeO	 9.86
MgO	 49.46

Im allgemeinen haben die Schmelzpunktsbestimmungen an Olivinen nur dann einen Wert, wenn sie an chemisch bekannten Stücken ausgeführt werden, da, wie gesagt, auch an demselben Fundort Stücke vorkommen, die im Eisengehalt differieren; dies gilt namentlich vom Olivin der Somma, dessen Eisengehalt und auch Schmelzpunkt sehr stark wechselt.

¹ Diese Sitzungsberichte, Bd. 115. Februarheft, 1906.

Zeit	Temperatur	Verhalten des Pulvers.
4 ^h 50 ^m	1270°	
4 ^h 55 ^m	1280°	Deutliche Veränderung, aber nicht in den Umrissen, wahrscheinlich tritt Oxydation
		ein.
5 ^h 10 ^m	1310°	-
5 ^h 15 ^m	1320°	-
$5^{\rm h}~25^{\rm m}$	1335°	Noch keine Veränderung.
$5^{\rm h}~35^{\rm m}$	1350°	-
5 ^h 40 ^m	1360°	Beginn des Schmelzens.
$5^{\rm h}~45^{\rm m}$	1365°	Deutliche Rundung.
5 ^h 50 ^m	1370°	Tropfenbildung.
$5^{\rm h}$ $55^{\rm m}$	1380°	Keine feste Phase mehr.
6^{h} 0^{m}	1385°	Die Dünnflüssigkeit beginnt.
6 ^h 5 ^m	1400°	_
6 ^h 10 ^m	1410°	Die Dünnflüssigkeit nimmt zu.

Olivin von Söndmöre.

Für den Olivin von Söndmöre fand H. H. Reiter einen Eisenoxydulgehalt von $8\cdot18^{\circ}/_{\circ}$; der Schmelzpunkt war für T_1 1400°. Früher hatte ich 1350° für einen anderen, dessen Eisenoxydulgehalt aber nicht bestimmt worden war, erhalten. Die erneute Untersuchung ergab für den Schmelzbeginn 1390°, für den Umwandlungspunkt in die isotrop-glasige Phase 1415°.

Die Kurve des Olivins ist jedenfalls eine derartige, daß man sagen kann, sie entspricht dem Typus I von Bakhuis-Roozeboom, aber um sie völlig auszuführen, müßte man den Schmelzpunkt des reinen $\mathrm{Mg_2SiO_4}$ kennen. Aus den Schmelzpunkten der natürlichen Silikate läßt sich die Kurve deshalb nicht konstruieren, weil diese bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung ziemlich wenig Unterschiede zeigen, indem die meisten zwischen 8 bis 11 $^{0}/_{0}$ FeO enthalten und die anderen Mischungen fast ganz fehlen. Herr Pöschl hat nun

solche in meinem Laboratorium hergestellt und gefunden, daß die Kurve tatsächlich dem Typus I entspricht.

Es darf aber nicht vergessen werden, daß wir hier eigentlich nicht den Schmelzpunkt des reinen Olivins bestimmen, sondern zum Teil eines Zersetzungsproduktes, eines Gemenges aus zwei oder mehr Komponenten; offenbar ist hier bei den eisenhaltigen Olivinen Dissoziation eingetreten und die erhaltenen Punkte können nicht als die Schmelzpunkte des Olivins bezeichnet werden, ebensowenig wie beim Schmelzen des Glimmers die Schmelzpunkte der ursprünglichen Verbindung erhalten werden. Wir haben daher eigentlich nicht den Schmelzpunkt des Olivins bestimmt, sondern eines Gemenges von Silikat mit Eisenoxyd und Magneteisen.

Auch hier bestätigt sich also, daß von einem einfachen Schmelzprozesse wie bei Metallen überhaupt nicht die Rede sein kann, sondern man hat zwischen Beginn des Schmelzens und dem Verschwinden der kristallisierten Phase ein Intervall, welches bei Pyroxen, Olivin gering ist, 15 bis 35°, so daß hier nahezu ein scharfer Schmelzpunkt vorhanden ist, während es bei Nephelin, Leucit, Feldspaten 60 bis 100° beträgt. Aber der Punkt, bei welchem Dünnflüssigkeit eintritt, liegt noch höher und werden alle Silikate zuerst glasig-isotrop, ohne ihre Zähflüssigkeit zu verlieren. Der Punkt, bei welchem sie dünnflüssig werden, tritt erst bei noch stärkerem Erhitzen ein, aber nur bei den einfach zusammengesetzten Silikaten tritt Dünnflüssigkeit bei einem bestimmten Temperaturpunkt ein.

Nachtrag. Herr Hofrat Eder hatte die Güte, mir Farbenfilter herzustellen, welche die Expositionszeit bei den photographischen Aufnahmen auf 20 bis 40" herabmindern, so daß
dieselben jetzt sehr scharf sind; ich statte dem genannten
Herrn dafür hier meinen verbindlichsten Dank ab.

Tafelerklärung.

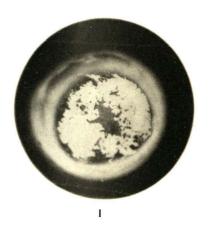
Tafel I.

- 1. Diopsidpulver vor dem Schmelzen, aufgenommen bei 1200°.
- 2. Photogramm des Diopsidpulvers, bei 1315° aufgenommen.
- 3. Photogramm des Diopsidpulvers, bei 1350° aufgenommen.
- 4. Diopsidpulver nach der Erstarrung, bei 1260° aufgenommen.

Tafel II.

- 1. Olivin von Ceylon bei 1395°.
- 2. Fassait auf 1240° erhitzt und abgekühlt, aufgenommen bei 1200°.
- Olivin von Kaplenstein bei 1400° (unter Anwendung von Gelbfilter) aufgenommen.
- 4. Eläolith von Miasc, bei 1190° aufgenommen.

(Mit Ausnahme des Olivins von Kapfenstein erfolgte die Aufnahme mit Rotfilter.)



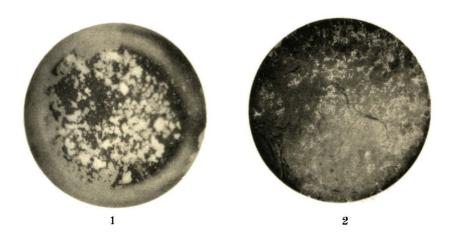


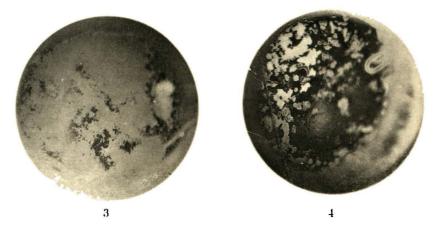




Lichtdruck v. Max Jaffé, Wieu.

Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., mat.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. I. 1906.





Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., mat.-naturw. Klasse, Bd. CXV. Abt. I. 1906.