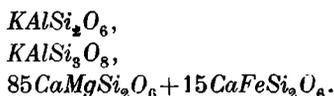


## DATEN ZUR KENNTNIS DER SILIKATSCHMELZLÖSUNGEN.

Von Dr. C. NEUBAUER.

Die hier beschriebenen Versuche habe ich im Sommer 1909 im mineralogischen Institute der Universität Wien angestellt, wo ich bei Herrn Prof. DOELTER physikalisch-chemische Mineralogie und die Methoden der Petrogenese studiert habe im Auftrage meines Chefs Herrn Professors Dr. FRANZ SCHAFARZIK. Es ist mir eine angenehme Pflicht beiden Herren meinen Dank auszusprechen, für ihre liebenswürdigen Unterstützungen, welche sie mir beim Ausführen meiner Arbeit zu teil kommen ließen.

Die untersuchten Silikatschmelzlösungen bestanden aus der gegenseitigen Lösung dreier Silikate. Die untersuchten Silikate sind :



Diese Silikate kommen auch als Minerale häufig vor und sind unter den Namen Leuzit, Orthoklas und Diopsid bekannt. Die perzentuelle Zusammensetzung dieser Silikate ist folgende :

Name	Formel	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	MgO	K <sub>2</sub> O
Leuzit	$KAlSi_2O_6$	55·12	23·35	—	—	—	21·53
Orthoklas	$KAlSi_3O_8$	64·82	18·31	—	—	—	16·87
Diopsid	$Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$	54·52	—	25·35	4·34	15·79	—

Die hergestellten und untersuchten Silikatschmelzlösungen bestanden aus verschiedenen Mischungen dieser Mineralien. Ihre Verhältnisse in den verschiedenen Schmelzen waren folgende :

Versuch	Leuzit	Diopsid	Orthoklas
Ia und Ib	70	15	15
IIa und IIb	60	25	15
IIIa und IIIb	42·5	42·5	15
IVa und IVb	25	60	15
Va und Vb	15	70	15

Die, nach Angaben der obigen zwei Tabellen berechnete Zusammensetzung der Schmelzen ist :

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$FeO$	$CaO$	$MgO$	$K_2O$
Ia und Ib	56·49	19·09	0·65	3·80	2·37	17·60
IIa und IIb	56·43	16·75	1·08	6·34	3·95	15·45
IIIa und IIIb	56·32	12·67	1·85	10·77	6·71	11·68
IVa und IVb	56·22	8·58	2·61	15·21	9·47	7·91
Va und Vb	56·16	6·25	3·04	17·74	11·05	5·76

Wie es aus der zweiten Tabelle ersichtlich ist, ist das Verhältnis des Orthoklases in den Schmelzen beständig dasselbe und nur das Verhältnis zwischen Leuzit und Diopsid verändert sich. *Leuzit* wurde zuerst von HAUTEFEUILLE dargestellt (Compt. Rend. 90. 1880) durch Schmelzen der Kieselsäure mit einem Überschusse von Aluminiumtrioxid in Kaliumvanadinat. St. MEUNIER erhielt kleine Leuzitkristalle durch Einwirkung von Siliziumchlorid auf Aluminiumtrioxid bei Rotglut (Compt. Rend. 90. 1880). Durch Zusammen-schmelzen der Bestandteile wurde Leuzit zuerst von FOUQUÉ und MICHEL-LÉWY dargestellt (Ibid. 90. 1880). Die Ausscheidung des Leuzits aus Silikatschmelz-lösungen wurde von DOELTER und seinen Schülern beobachtet. *Orthoklas* wurde bisher ohne Zugabe fremder Agentien noch nicht dargestellt, auch wurde seine Ausscheidung aus künstlichen Silikatschmelzen nicht beobachtet. Die Her-stellung des *Diopsides* auf künstlichem Wege gelingt dagegen sehr leicht. FOUQUÉ und MICHEL-LÉWY, dann DOELTER, VOGR, MOROZEWICZ beobachteten in vielen Fällen das Ausscheiden des Diopsides aus Schmelzen. Bei meinen Untersuchungen habe ich mir zur Aufgabe gestellt festzustellen, welche Mine-ralien aus der Schmelze ausscheiden, dann die Ausscheidungsfolge und eine eventuelle Schmelzpunkterniedrigung. Es ist mir aber auch gelungen einige weitere sehr wichtige Tatsachen festzustellen, die ich beim Beschreiben der betreffenden Versuche erwähnen werde.

\*

Die beim Ausführen der Versuche, von mir benützte Methode will ich hier nicht eingehend besprechen, da die angewandte Methode die DOELTERSche war, die von ihm und seinen Schülern schon öfters beschrieben worden ist. Ich will nur ganz kurz bemerken, daß die geglühten, beziehungsweise gut getrockneten Agentien, in der entsprechenden Menge gut vermischt in einem Gasofen von Leclerc-Fourquignon geschmolzen wurden. In geschmolzenem Zustande wurde dann die Schmelze unter öfterem Umrühren durch zwei Stunden erhalten, wonach ich die Schmelze langsam erstarren ließ. Diese Abkühlung beanspruchte anfangs 24 Stunden, da aber die so erhaltenen Schmelzen sich als ungenügend kristallisiert erwiesen haben, wiederholte ich alle meine Versuche mit einer 32 stündigen Abkühlung. Die erhaltenen Schmelzen wurden dann unter dem Mikroskope untersucht. Die Bestimmun-gen der Schmelzpunkte, oder richtiger der Erstarrungspunkte geschahen mit DOELTERS Kristallisations-Mikroskop.

Endlich will ich noch bemerken, daß ich bei der Beschreibung, die Schmelzen mit 24 stündiger Abkühlungsdauer mit «a», die mit 32 stündiger mit «b» bezeichnet habe.

## I. Versuch.

Das angewandte Gemisch bestand aus 70% Leuzit, 15% Diopsid und 15% Orthoklas, beziehungsweise aus einer dieser Zusammensetzung entsprechenden Mischung von Chemikalien. Die Zusammensetzung der Schmelze ist also :

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$
56·49	19·09	0·65	3·80	2·37	17·60

Die Schmelzen waren sehr viskos und erhielten im erstarrten Zustande sehr viele Poren. Schmelze «a» bestand zum größten Teile aus Glas und erhielt nur kleine, nicht bestimmbare Mikrolithen, außer einigen sehr kleinen Leuzitkristallen. Die Schmelze «I. b» war dagegen besser kristallisiert. Leuzit und Diopsid sind ausgeschieden. Das erste Ausscheidungsprodukt bildet Leuzit, dessen achteckige oder auch abgerundete Kristalle den größten Teil der Schmelze bilden. Einschlüsse und Zwillingslamellen konnten nicht beobachtet werden.

Der Diopsid, der das zweite Ausscheidungsprodukt ist, bildet keine vollständig ausgebildete Kristalle. Die darin befindlichen Lücken sind mit Glas ausgefüllt, welches zuletzt erstarrt ist,

## II. Versuch.

Die Mischung bestand aus 60% Leuzit, 25% Augit und 15% Orthoklas. Die Schmelzen waren ebenfalls sehr zähflüssig, jedoch schon etwas weniger viskos. Die mikroskopische Untersuchung der Schmelze «b» bewies, daß das erste Ausscheidungsprodukt wieder Leuzit ist, dessen schöne, gut ausgebildete und ziemlich große Kristalle meistens Glaseinschlüsse enthalten, und an welchen mit Hilfe des Gipsblättchens auch die Zwillingslamellen sichtbar sind. Der Diopsid und das Glas sind ganz ähnlich denen des I. Versuches.

Bemerkenswert ist, daß bei dieser Schmelze auch Differentiation auftrat, indem in der oberen Hälfte der Schmelze mehr und größere Leuzitkristalle gefunden wurden als in der unteren: einzelne kleinere Partien bestehen sogar fast ausschließlich aus Leuzit. Diopsid dagegen ist nur in der unteren Hälfte der Schmelze in größeren Mengen vorhanden. Das Glas bildet sowohl in der leuzitreichen, als auch in der an Leuzitkristallen ärmeren Hälfte nur einen kleinen Teil der Schmelze.

### III. Versuch.

Die bei diesem Versuche angewendete Mischung entsprach für 42·5% Leuzit, 42·5% Diopsid und 15% Orthoklas. Diese Mischung war schon viel leichter schmelzbar als die früheren und auch die Viskosität der Schmelze war bedeutend geringer. Beim Versuche «a» zersprang zuerst der Tiegel, worauf ich natürlich den Versuch unterbrechen mußte. Das so erhaltene Glas ist vollkommen durchsichtig und hellgrün gefärbt. Den Versuch wiederholend erhielt ich eine etwas grünliche Schmelze, die ich im geschmolzenem Zustande leicht rühren konnte. Die mikroskopische Untersuchung ergab auch in diesem Falle ein negatives Resultat, indem sich die Schmelze für ungenügend kristallisiert erwies.

Beim Wiederholen des Versuches mit längerer Abkühlungsdauer erhielt ich eine dichte, ziemlich porenfreie Schmelze, welche, wie es sich bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte, gut auskristallisiert war. Die Untersuchung ergab Leuzit, Diopsid und Glas. Die Menge des ausgeschiedenen Leuzits ist in dieser Schmelze schon beträchtlich geringer, als in den vorher beschriebenen. Auch in der Größe und in Güte der Ausbildung bleiben die Leuzitkristalle denen des zweiten Versuches zurück. Der Durchschnitt dieser Leuzitkristalle ist meistens abgerundet und nur selten achteckig. Besonders bemerkenswert ist, daß neben den Leuzitkristallen, die Glaseinschlüsse enthalten, auch solche vorhanden sind, in denen neben Glaseinschlüssen auch Diopsideinschlüsse gefunden wurden. Auffallend ist, daß die Oberfläche der Leuzitkristalle, welche nur Glaseinschlüsse enthalten, etwas korrodiert ist. Die Erklärung dieser interessanten Beobachtungen glaube ich in den Folgenden geben zu können. Im Verhältnis zum ternären Eutektikum ist Orthoklas in geringster Menge vorhanden, da es auskristallisiert garnicht gefunden wurde. Das Eutektikum Leuzit-Diopsid betrachtet ist wiederum Leuzit im Überschusse, was die zuerst ausgeschiedene und nur Glaseinschlüsse enthaltende Leuzitkristalle beweisen. Als im Laufe der Leuzitausscheidung das Leuzit-Diopsid Eutektikum erreicht war, folgte nicht die Ausscheidung des eutektischen Gemisches von Leuzit und Diopsid, denn infolge der Viskosität fand eine Verzögerung beim Einstellen des Gleichgewichtes statt und die Leuzitausscheidung setzte sich fort. Dadurch entstand eine Übersättigung der Schmelzlösung an Diopsid und als diese endlich aufgehoben wurde, schieden die jetzt im Überschusse vorhandenen Diopside aus. Die beim raschen Ausscheiden der Diopside freigewordene Schmelzwärme hat die Oberfläche der schon vorhandenen Leuzitkristalle korrodiert. Als durch Ausscheiden des Diopsides das Eutektikum wieder erreicht wurde, folgte endlich die gemeinsame Ausscheidung von Leuzit und Diopsid. Die jetzt ausscheidenden Leuzitkristalle konnten also Diopsidkristälchen einschließen und damit sind die zwei verschiedenen Generationen des Leuzits erklärlich, ebenso auch die korrodierte Oberfläche der Leuzitkristalle erster Generation. Daß unter den Ausscheidungen Orthoklas nicht aufgefunden wurde, zeigt, daß der Rest von

Leuzit und Diopsid mit dem gesammten Orthoklas zu Glas erstarrt ist, bevor noch das ternäre Eutektikum erreicht war.

#### IV. Versuch.

Das angewandte Gemisch bestand aus 25% Leuzit, 60% Diopsid und 15% Orthoklas. Es war leicht in den Schmelzfluß zu bringen und bildete eine ziemlich leichtflüssige Schmelze. Die Schmelze «a» glitt beim Abkühlen im unteren, kühleren Teile des Ofens, erstarrte daher rasch und bildete nur Glas. Dieses Glas ist aber undurchsichtig, nicht wie im vorigen Falle, wo das Glas vollkommen durchsichtig war. Auffallend ist, daß dieses Glas eine starke Differentiation zeigt, indem sich braune und grünlich-gelbe Streifen abwechseln.

Die beim Versuch «b» erhaltene Schmelze ist dicht, von grünlich-grauer Farbe, und die kristallinische Struktur ist schon mit freiem Auge gut sichtbar. Wie es die mikroskopische Untersuchung ergab, begann auch bei dieser Schmelzlösung die Ausscheidung mit Leuzit, dessen Kristalle aber kleiner und auch weniger sind als in der vorigen Schmelze. In ihren mikroskopischen Eigenschaften gleichen sie aber völlig denen, der bisher besprochenen Schmelzen.

Die Leuzitkristalle sind in Diopside eingeschlossen, deren Ausscheidung also später begonnen hat. Es läßt sich auch in diesem Falle folgende Ausscheidungsfolge mit Sicherheit bestimmen: Zuerst schied Leuzit aus, dann das eutektische Gemenge von Leuzit und Diopsid, bis endlich der letzte Rest der Schmelzlösung infolge der, sich fortwährend vergrößernden, Viskosität glasig erstarrte.

#### V. Versuch.

Beim Ausführen des Versuches «a» zersprang der Tiegel und lieferte daher nur Glas, während sich die Schmelze «b» als gut kristallisiert erwies. Die hergestellte Schmelzlösung bestand aus 15% Leuzit, 70% Diopsid und 15% Orthoklas. Das erhaltene Glas ist grünlich-braun und in Splittern durchsichtig. Die kristallisierte Schmelze ist vollständig porenfrei, von grünlich-grauer Farbe. In geschmolzenem Zustande war die Schmelzlösung sehr leichtflüssig.

Die mikroskopische Untersuchung des daraus hergestellten Dünnschliffes ergab sehr wichtige Resultate. Der Leuzit, der in allen bisherigen Schmelzen das erste Ausscheidungsprodukt bildete, kommt ziemlich spärlich vor und der Diopsid ist entschieden zuerst ausgeschieden aus dieser Schmelzlösung. Die Kristalle des Diopsides erreichen eine Größe von 5 mm. Im Vergleiche zum eutektischen Gemenge ist also in dieser Lösung der Diopsid im Überschusse, während der Leuzit als eutektisches Gemenge mit Diopsid zusammen ausschied. Daher sind alle Leuzitkristalle in Gesellschaft kleinerer Diopside zu finden. Die große Menge des Glases, im Vergleiche mit der Menge des eutektischen Gemisches beweist, daß bald nach Erreichen des Eutektikum die Schmelze glasig erstarrte.

Es kann also festgestellt werden, daß das Eutektikum Leuzit-Diopsid, bei Anwesenheit von 15% Orthoklas, zwischen den Verhältnissen 60 : 25 und 70 : 15 liegt, jedenfalls näher zum ersteren als zum letzteren, da beim IV. Versuch nach Ausscheidung von wenig Leuzit das Eutektikum erreicht wurde, während bei der Schmelze V das Eutektikum erst nach Ausscheiden von ziemlich viel Diopsid erfolgte.

Diopsid, der bisher nur in sehr unvollkommenen Kristallen auftrat, bildet in dieser Schmelze sehr gute Kristalle, die von ausgeprägter Zonalstruktur sind. Daraus können wir schließen, daß die Kristallisation schon bei einer relativ kleinen Übersättigung anfangt.<sup>1</sup>

Betrachten wir die Resultate der ausgeführten Untersuchungen, so fällt alsogleich auf, daß aus den Schmelzlösungen von Leuzit, Diopsid und Orthoklas nur die zwei ersten Silikate ausgeschieden sind, während Orthoklas in keinem Falle auskristallisiert vorgefunden wurde. Die Ursache dieser Tatsache suche ich darin, daß der Orthoklas wegen seiner geringen Menge — jede Schmelzlösung erhielt nur 15% Orthoklas — im Vergleiche zum ternären Eutektikum in kleinster Menge vorhanden war, und daher den zuletzt auskristallisierenden Teil der Schmelze gebildet hatte, da seine Ausscheidung nur nach Erreichen des ternären Eutektikums anfangen hätte können. Durch die fortschreitende Kristallisation des Leuzites und Diopsides vergrößerte sich fortwährend die Viskosität und daher auch die Übersättigung der Schmelze, teils durch das Sinken der Temperatur, teils aber durch die größere Viskosität der orthoklasreicheren Schmelzlösungen. Auf diese Weise erstarrte die Schmelzlösung zu Glas bevor noch das ternäre Eutektikum erreicht wurde.

Bei den ersten vier Versuchen war die Kristallisationsfolge: Leuzit, Leuzit und Diopsid, während der Rest zu Glas erstarrte. Beim fünften Versuche fing die Ausscheidung mit Diopsid an, worauf das eutektische Gemisch von Diopsid und Leuzit erfolgte, bis der Rest ebenfalls zu Glas erstarrt war. Daraus konnte die ungefähre Lage des Leuzit-Diopsid Eutektikums festgestellt werden. Beim dritten Versuche wurde die Ausscheidungsfolge durch die Übersättigung der Schmelzlösung etwas kompliziert, entspricht aber, ebenso wie alle anderen, den physikalisch-chemischen Gesetzen.

### Schmelzpunktbestimmungen.

Bei meinen Versuchen habe ich DOELTERS bewährte optische Methode angewendet. Den von mir benützten Kristallisations-Mikroskop hat DOELTER in den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl. CXVIII. 1909 beschrieben.

DOELTER hat seine zahlreichen allgemein anerkannten Mineral-Schmelzpunktbestimmungen nach der optischen Methode ausgeführt und gelangte zu sehr guten übereinstimmenden Resultaten. Anders verhält sich die Sache bei der Untersuchung von einem Gemische verschiedener Silikate, da diese einen

<sup>1</sup> Vogt, J. H. L.: Tscherm. min.-petr. Mitt. XXIV. 483.

charakteristischen Schmelzpunkt garnicht besitzen können. Das Schmelzen des Gemisches fangt beim Schmelzpunkte des niedrigst schmelzenden Minerals an, und wird beendet bevor noch der Schmelzpunkt des am schwersten schmelzenden Minerals erreicht wird, da die schon geschmolzenen Minerale lösend auf die noch ungeschmolzenen einwirken. Dadurch wird DOELTERS Behauptung erklärlich, daß der Schmelzpunkt einer Silikatschmelzlösung das arithmetische Mittel der Schmelzpunkte, der in der Schmelzlösung teilnehmenden Komponenten ist. Ebenso finde ich ganz natürlich, daß die Bestimmungen auf diese Weise ausgeführt, keine Schmelzpunkterniedrigung aufweisen können.

Zu richtigen Resultaten können wir nur dann gelangen, wenn nicht die beim Schmelzen, sondern die beim Erstarren auftretenden Erscheinungen geprüft werden. Auch DOELTER und seine Schüler haben beobachtet, daß die Kristallisation bei einer niedrigeren Temperatur anfangt als das Schmelzen.

Zum Messen der Temperatur diente ein LE CHATELIER'SCHER Pyrometer, dessen Angaben durch den Schmelzpunkt des Goldes (1063° C. nach HOLBORN) kontrolliert wurden. Die Änderung der Temperatur geschah mit einem Widerstande auf der Weise, daß die Temperaturänderung ungefähr 10° C. in der Minute betrug, in der Nähe des Schmelzpunktes sogar nur 2°—3°.

## 1. Versuch.

Es wurde die Schmelze IIb angewendet:

1205° Die Kanten beginnen sich zu runden.

1230° Einzelne Teile fließen tropfenartig zusammen.

1260° Es bilden sich mehr und mehr Tropfen.

1275° Der größte Teil ist geschmolzen.

1290° Alles vollkommen geschmolzen.

1290.—1170° Abkühlung.

1170° Beginn der Kristallisation.

1160° Die Erstarrung schreitet vor.

1080° Die ganze Schmelze ist erstarrt, größtenteils glasig.

Das Schmelzen fing also bei 1205° an und war bei 1290° beendet. Die Kristallisation hatte bei 1170° ihren Anfang genommen.

## 2. Versuch.

Bei diesem Versuche wurde der Schmelzpunkt der Schmelze IIIb bestimmt. Der Verlauf des Versuches war folgender:

1195° Beginn des Schmelzens.

1210° Die Kanten sind abgerundet.

1230° Das Schmelzen schreitet vor.

1250° Tropfenbildung.

1260° Fast alles ist geschmolzen.

1270° Alles ist geschmolzen.



Betrachten wir die Ergebnisse meiner Untersuchungen, mit Rücksicht auf DOELTERS Bestimmungen, so fällt vor allem auf, daß der Anfang des Schmelzens ungefähr mit dem Schmelzpunkte des Orthoklases zusammenfällt, während das Beenden des Vorganges, bei einer Temperatur vor sich geht, welche mehr oder weniger dem arithmetischen Mittel der drei Schmelzpunkte entspricht. Diese Tatsache darf aber keineswegs als Grund dafür angesehen werden, daß bei Silikatschmelzlösungen keine Schmelzpunkterniedrigung aufzutreten würde; die Erklärung dafür habe ich schon früher gegeben. Ich bemerke noch, daß ich den Schmelzpunkt des Orthoklases eigentlich garnicht in Betracht nehmen hätte können, da bei meinen Versuchen Orthoklas nicht auskristallisiert ist und nur Glas bildete, das Glas aber in physikalischem Sinne gar keinen Schmelzpunkt besitzt. Ich habe dies auch nur darum getan, da ich vorausgesetzt habe, daß das Flüssigwerden des Orthoklasglases (nur durch Verminderung der Viskosität und nicht durch Schmelzen) ungefähr bei selber Temperatur vor sich geht als das Schmelzen.

Nehmen wir aber anstatt des Schmelzungs Vorganges, die Kristallisation in Betracht, so bemerken wir allsogleich, daß ausnahmslos alle Gefrierpunkte niedriger sind als die Schmelzpunkte der Komponenten. Da es nicht vorauszusetzen ist, daß die beträchtliche Erniedrigung des Schmelzpunktes allein der Überkühlung zuzuschreiben ist (umsoweniger, da Versuch IV nur einen kleinen Überkühlungsbeweis geliefert hat), ist das ein neuer Beweis für die Schmelzpunkterniedrigung der Silikatschmelzlösungen, was J. H. L. Voer und auch andere schon so oft ausgesprochen haben.

Die Schmelzpunkterniedrigung ist bei der Schmelze IVb am bedeutendsten und dies beweist auch, daß die Schmelzlösung dem Eutektikum am nächsten liegt.

Beim Beschreiben des Versuches 4 wurde schon erwähnt, daß das Anwachsen der Diopsidkristalle auffallend rasch geschah und ich daher Messungen gemacht habe um die Kristallisationsgeschwindigkeit des Diopsides festzustellen. Die Größe der in 19 Minuten auskristallisierten Diopside wurde an 21 Kristallen mit Hilfe des Okularmikrometers bestimmt und für 0.19—0.39 mm gefunden, das einer Kristallisationsgeschwindigkeit von 0.01—0.02 mm per Minute entspricht. Diese Kristallisationsgeschwindigkeit ist gerade die zehnfache der von DOELTER bestimmten. Dies beweist nicht die Unrichtigkeit DOELTERS Angaben, sondern nur, daß unter günstigen Verhältnissen Augitkristalle von 10—20 mm Länge nicht in 200, sondern schon in ungefähr 20 Stunden auskristallisieren können, was auch schon Voer behauptet hat. Damit stimmt auch überein, daß in der Schmelze IVb Diopsidkristalle von 5—6 mm Länge ausgeschieden sind, obwohl die Kristallisation nur in einem Teile der 32 stündigen Abkühlung stattgefunden haben kann.

Budapest, 1910. Mineralog.-geolog. Institut der technischen Hochschule.

---