



Ueber das Verhalten von Silicaten im Schmelzflusse.

Von **Michaela Vučnik.**

Mit 4 Textfiguren.

Die vorliegende Arbeit reiht sich an diejenige an, welche Dr. LENARČIČ »Ueber gegenseitige Löslichkeit und Ausscheidungsfolge der Mineralien im Schmelzflusse«¹ ausgeführt hat, und wurde auf Anregung Prof. C. DOELTER's unternommen, um das Material über das Verhalten der Mineralien im Schmelzflusse, und über die einzelnen Faktoren, die bei der Bildung der Mineralien aus den Schmelzflüssen thätig sind, zu vermehren. Denn nur durch zahlreiche Versuche und genaues Studium der einzelnen Faktoren wird man mit der Zeit in der Lage sein, für die Bildungsweise der Mineralien gewisse Gesetze aufzustellen.

Die Literatur über diesen Gegenstand ist bekanntlich eine grosse, und ich verweise, was dieselbe betrifft, auf die Arbeiten K. BAUER's² und LENARČIČ's¹, in welchen sich eine Zusammenstellung der bereits erschienenen Aufsätze befindet.

Durch die Arbeit MEYERHOFFER's³ im Jahre 1902 wurde auch die Aufmerksamkeit auf den eutektischen Punkt gelenkt. Nachdem schon im Jahre 1901 von DOELTER⁴ in einer Anzahl von Arbeiten Schmelzpunkte in Mineralgemengen bestimmt worden waren und sich das Resultat ergab, dass der Erweichungspunkt solcher Gemenge so ziemlich das arithmetische Mittel ist, und genauere Arbeiten dasselbe Resultat zeigten, was auch durch meine Arbeit bestätigt wird, war es von grossem Interesse, systematisch die einzelnen Mineralgruppen zu bearbeiten. Hierbei ergab sich das unerwartete Resultat, dass die Schmelzpunktserniedrigung bei Gemengen nur einseitig ist⁵. Im Verlaufe meiner Arbeit kam ich zur Kenntniss

¹ Centralblatt f. Min etc. 1903.

² BAUER: Beiträge zur experimentellen Petrographie. Jahrb. Min. etc. 1899.

³ MEYERHOFFER: Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge von Mineralien. Zeitschr. f. Kryst. 36. Bd. 1902.

⁴ DOELTER: Die Schmelzbarkeit der Mineralien und ihre Löslichkeit in Magmen. Tscherm. min. u. petr. Mitth. Bd. XX. Heft 4.

⁵ DOELTER: Adaptirung des Krystallisationsmikroskopes zum

der Arbeiten von VOGT¹, auf welche ich später noch zurückzukommen habe, bemerke aber jetzt schon, dass der eutektische Punkt für die Ausscheidungsfolge keinen so grossen Einfluss hat, als VOGT behauptet; ebenso scheint ein Einfluss der Schmelzpunkte wohl nur selten und nur indirekt vorhanden zu sein. Nach den Versuchen DOELTER's ist die Ursache, dass der eutektische Punkt nicht den Einfluss hat den er theoretisch haben könnte, darin zu suchen, dass die Ausscheidung stets in unterkühltem Zustande stattfindet.

Ausführung der Versuche.

Alle Versuche wurden mit je zwei Mineralien angestellt, da sich die Verhältnisse bei den einfachsten Gemengen jedenfalls noch am leichtesten erkennen und studiren lassen; und erst wenn man auf diese Weise eine Reihe von Resultaten wird erhalten haben, wird man mit ihrer Hilfe auf das Studium von Schmelzen mit mehr als zwei Anfangscomponenten übergehen können.

Es handelte sich bei meinen Versuchen hauptsächlich um die Löslichkeit der Mineralien und um ihre Ausscheidungsfolge, und je nachdem der eine oder andere Faktor näher untersucht werden sollte, wurden die Versuche etwas verschieden ausgeführt. Die Gemenge wurden eine Stunde im Schmelzflusse belassen und dann, wenn es sich um die Löslichkeit der Mineralien handelte, rasch abgekühlt, um so womöglich ein Bild des Schmelzflusses zu erhalten. Handelte es sich aber um die Ausscheidungsfolge, so mussten für die Krystallisation auch günstige Bedingungen geschaffen werden, und es wurden die Gemenge durch 5—6 Stunden in einem viscosen Zustande erhalten, und hierauf ebenfalls rasch abgekühlt. Solange das Gemenge halbwegs flüssig war, wurde es öfter umgerührt, um ein vollständiges Schmelzen und eine gleichmässige Mischung zu erzielen. Dort, wo es sich um Ausscheidungsfolge handelte, wurde öfter ein sogen. Impfen vorgenommen; es wurden, sobald man abzukühlen anfang, feine Körnchen des einen der beiden Mineralien in die Schmelze gebracht, um zu untersuchen, ob ein solches Impfen eine für die Bildung des betreffenden Minerals günstige Wirkung hervorbringe, oder wie sich überhaupt sein Einfluss geltend mache.

Da, wie früher erwähnt, das Verhalten der Schmelzpunkte ein gewisses Interesse erregt, so habe ich auch hierüber genaue Messungen angestellt. Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden im horizontalen elektrischen Ofen vorgenommen, und zwar bestimmte

Studium der Silicatschmelzlösungen. Akademischer Anzeiger No XXV. 1903.

DOELTER: Die Silicatschmelzen. Sitzung d. math.-naturw. Cl. Wien 18. Febr. 1904.

¹ VOGT: Mineralbildung in Silicatschmelzlösungen. Christiania 1903.

VOGT: Die Theorie der Silicatschmelzlösungen. Zeitschr. f. Elektrochemie. 1903. No. 43.

ich die Schmelzpunkte der krystallinischen Gemenge und die Schmelzpunkte der rasch erstarrten Gemenge der sogen. festen Schmelzlösungen. Erstere wurden mit der Methode der Tetraëder bestimmt, von letzteren wurde einfach ein Stückchen der festen Schmelze mit möglichst scharfen Kanten in den Ofen eingeführt und am Abschmelzen der Kanten konnte man das eintretende Schmelzen sehr leicht erkennen¹. Die Bestimmung erfolgte 2—3 Mal um die Schmelzpunkte möglichst genau zu bestimmen.

Nun komme ich zur Beschreibung der einzelnen Versuche.

Magnetit, Anorthit.

Für die erste Versuchsreihe wurde verwendet: Anorthit von Pesmeda T_2 1270°² und Magnetit T_2 1255° und zwar in folgenden Verhältnissen.

Magnetit	Anorthit	Schmelzp. des krystallinischen Gemenges		Schmelzp. aus dem arithm. Mittel	Schmelzp. der festen Schmelzlösung
		T_1	T_2		
1	15	1250°	1270°	1250°	1250—1265°
1	10	1240°	1260°	1250°	1240°
1	5	1230°	1250°	1250°	1225°

Die Gemenge wurden im Platintiegel rasch zum Schmelzen gebracht, eine Stunde im Schmelzflusse erhalten und dann rasch abgekühlt. Der Versuch im Verhältniss 1:10 wurde mit Impfen wiederholt und hierauf langsam abgekühlt. Das Ergebniss ist folgendes:

Als Endprodukt treten in allen 4 Fällen auf: grüner Spinell (Hercynit), Anorthit und eine eisenhaltige glasige Grundmasse.

Der Spinell tritt meist in sehr schönen Oktaëdern auf und ist als erstes Ausscheidungsprodukt zu betrachten, da man ihn zuweilen in Anorthitkrystallen eingebettet sieht, auch weisen die Plagioklase öfter Knickungen auf, indem sie sich den jedenfalls schon vorhanden gewesenen Spinellen anlegten.

Auch die Anorthite sind sehr schön ausgebildet und kommen besonders dort, wo geimpft wurde, den natürlichen Formen in Laven sehr nahe. Magnetit ist nirgends zu finden.

¹ Die Details der Methode siehe in der Arbeit von C. DOELTER. *Tscherm. min. Mitth.* 22. 1903.

² Die Schmelzpunkte der einzelnen Mineralien sind den Bestimmungen DOELTER'S entnommen, welche theilweise noch nicht veröffentlicht sind, theilweise enthalten sind in DOELTER: »Beziehungen zwischen Schmelzp. u. chem. Zusammensetzung d. Mineralien. *Tscherm. min. Mitth.* 22. 1903.

Wir sehen also, dass von den anfänglichen Componenten nur Anorthit sich wieder gebildet hat, während statt des Magnetit Spinell entstanden ist. Daraus geht hervor, dass Dissociation stattgefunden haben muss, dass also Lösung eingetreten ist, denn nur Lösungen können dissociirt sein. Warum sich aber beim Erstarren Spinell und nicht Magnetit bildete, lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass hier die Affinitätswirkung zur Geltung kommen dürfte, welche wahrscheinlich bei höherer Temperatur etwas verschieden sein kann, und es scheint, dass bei den hohen Temperaturen, die bei diesen Versuchen nothwendig waren, die Affinität zwischen Thonerde und Kieselsäure geringer ist und sich so zuerst Spinell bildet. In Uebereinstimmung damit geht die Löslichkeit und so dürfte ein Grund der früheren Ausscheidung in der Löslichkeit des Spinells liegen, welche bei gleicher Temperatur geringer ist als die des Magnetits. Auch die Schmelzpunkte spielen bei isomorphen Gemengen eine Rolle. Der Spinell ist schwerer schmelzbar als der Magnetit.

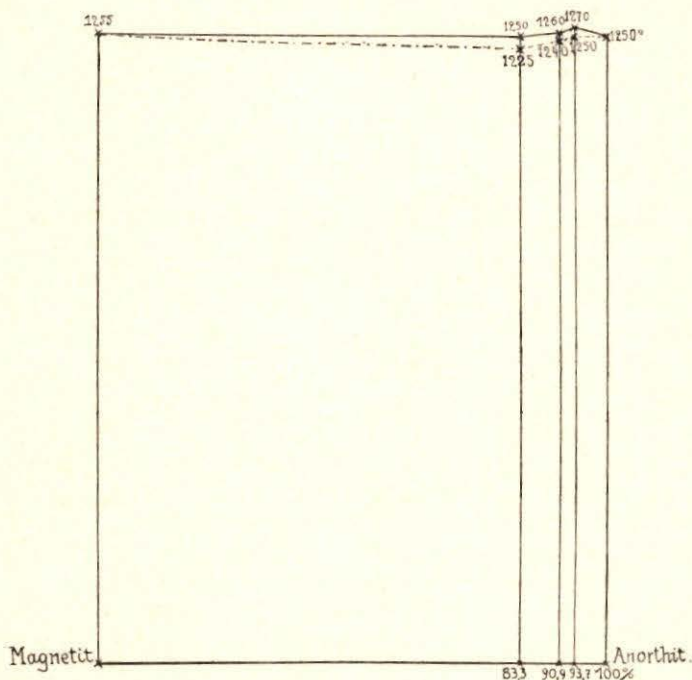
Die verschiedenen Mischungsverhältnisse haben natürlich auch einen Einfluss auf die Resultate. Dort wo am meisten Anorthit war, hat sich auch am meisten ausgeschieden, während bei den beiden anderen Versuchen der grössere Theil zur Bildung des Glases verwendet wurde und sich nicht soviel Anorthit ausgeschieden hat. Die Grösse der Spinelle ist aber in den letzteren Fällen bedeutender als im ersten, wo man sie nur mit der stärksten Vergrösserung erkennen kann. In jenen beiden Fällen hat die Ausscheidung der Spinelle jedenfalls früher begonnen als in diesem.

Etwas abweichend ist nun der Fall, wo eine Impfung mit Anorthit vorgenommen und hierauf langsam abgekühlt wurde. Im Gegensatz zu derselben Mischung wo rasch abgekühlt wurde, zeigt sich verhältnissmässig wenig Glas, während Plagioklas in reichlicher Menge ausgeschieden ist und zwar in typischen langen Leisten, ebenso ist die Menge des Spinells eine bedeutendere und die Krystalle sind grösser als in allen anderen Fällen. Aber trotz des Impfens mit Anorthit hat sich der Spinell wieder zuerst gebildet.

Es zeigt sich bei diesem Versuche aber doch ganz entschieden ein Einfluss des Impfens und des langsamen Abkühlens. Es zeigt sich aber auch, dass der Impfstoff nicht nur auf den gleichwerthigen Körper eingewirkt hat, sondern aus unserem Ergebnisse müssen wir annehmen, dass er auf die ganze Schmelze in einer für die Krystallisation günstigen Weise gewirkt hat; denn es tritt, wie erwähnt, das Glas zurück und beide krystallinischen Bestandtheile, im Gegensatz zu den früheren Fällen, in den Vordergrund. Ob nun das Impfen noch speciell auf den Anorthit gewirkt hat, lässt sich aus diesem Versuche nicht ersehen, und ich habe bei den weiteren Versuchen, wo ich direkt eine Umkehrung der Krystallisationsfolge durch das Impfen erzielen wollte, nicht immer das erwartete Resultat erhalten, obwohl immer ein Einfluss des Impfens zu bemerken war und zwar eine Krystallisationsbeschleunigung.

Die Ausbildung der grösseren und schöneren Krystalle ist jedenfalls auf das langsamere Abkühlen zurückzuführen.

Sehr interessant ist auch, dass sich bei dieser Versuchsreihe statt des Magnetit ein Spinell bildete. MOROZEWICZ¹ behauptet, dass Spinell sich nur bei grosser Menge von Al_2O_3 , MgO und FeO bilden



Erklärung zu Fig. 1.

Fig. 1 stellt das Diagramm der Schmelzpunkte der Gemenge »Magnetit, Anorthit« dar. Es ist insofern unvollständig, als keine Schmelzpunktsbestimmungen von Gemengen mit überwiegendem Magnetitgehalte gemacht wurden.

Auf der Abscisse ist der Percentgehalt der Gemenge angegeben, während auf den Ordinaten die Temperaturen aufgetragen sind. Die volle Linie verbindet die Schmelzpunkte der krystallinischen Gemenge, während die strichpunktirte Linie die der festen Schmelzlösungen verbindet.

könne. Dies kann hier nicht richtig sein, da die Al_2O_3 -Menge im letzten Falle nur ca. 35 % beträgt und MgO überhaupt fehlt. Auch VOGT² sagt, dass zur Spinellbildung ein Ueberschuss von Thonerde über diejenige Menge nothwendig sei, welche zur Constitution

¹ MOROZEWICZ. Tscherm. min. Mitth. 18. 1897.

² VOGT: Mineralbildung in Silikatschmelzlösungen. S. 78 ff.

der sich individualisirenden Silicatmineralien nöthig ist. Nun kann aber in diesen Fällen von einem Thonerdeüberschuss keine Rede sein und wir können die früher erwähnten Gründe heranziehen. Es haben also im dissociirten Zustande die verschiedenen Bestandtheile chemisch aufeinander eingewirkt, und als Resultat dieses chemischen Vorganges haben wir drei Componenten.

Dieser chemische Process lässt sich vielleicht auf folgende Weise darstellen: Wir nehmen an, dass der Magnetit in FeO und Fe_2O_3 zerfallen ist, während der Anorthit CaO , 2SiO_2 und $2\text{Al}_2\text{O}_3$ bildet. Diese 5 Phasen können wir uns nun so einwirken denken, dass die Thonerde sowohl mit Eisenoxydul als auch mit CaO zusammentritt um Spinelle zu bilden, und zwar ihrer Zusammensetzung nach Hercynit $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und einem Calciumspinel $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Diese beiden Spinelle bilden nun isomorphe Mischkrystalle. In welchem Verhältnisse die beiden Spinelle vorhanden sind, lässt sich natürlich nicht sagen, man bemerkt nur bei der Mischung 1:15 eine grössere Anzahl sehr lichter, bis nahezu farbloser Spinelle, welche also mehr Calcium-Aluminat enthalten dürften, während mit der Zunahme des Eisens die Spinelle dunkler werden.

Ausser den Spinellen hat sich nun noch Anorthit gebildet, welcher ja auch als ursprünglicher Component vorhanden war, und die restirenden Bestandtheile traten zur Bildung eines Glases zusammen, welches je nach dem ursprünglichen Mischungsverhältnisse mehr oder weniger Eisenoxydul enthält, was auch an der Farbe des Glases ersichtlich ist. Man könnte es als ein Ca-Silicat-Glas mit mehr oder weniger Eisenoxydul betrachten.

Auf diese Weise liessen sich also die Wechselwirkungen erklären, obwohl es natürlich auch nur hypothetische Annahmen sind. Zur näheren Erklärung kann man vielleicht auch das Gesetz der Massenwirkung heranziehen, da ja die Bestandtheile des Anorthit in viel grösserer Menge vorhanden sind als die des Magnetit.

Anorthit, Hedenbergit.

Für diese Versuchsreihe wurden Anorthit von Pesmeda T_2 1270° und Hedenbergit von Elba T_2 1100° verwendet.

Die Verhältnisse sind folgende:

Anorthit	Hedenbergit	Schmelzp. des krystallinischen Gemenges.		Schmelzp. aus dem arithm. Mittel	Schmelzp. der festen Schmelzlösung
		T_1	T_2		
a) 1	5	1130°	$1140-1145^\circ$	1123°	1090°
b) 1	3		1150°	1145°	1160°
c) 3	1	1205°	1215°	1212°	$1190-1200^\circ$

Die Versuche wurden in Rose'schen Tiegeln ausgeführt, und zwar wurde bei den Versuchen a und b rasch erkalten gelassen, während bei c und einem zweiten Versuch mit b mit Anorthit geimpft und langsam erstarren gelassen wurde.

Durch den Versuch 1:5 ergab sich eine bräunliche glasige Grundmasse, in welcher besonders an einigen Stellen zahlreiche schön ausgebildete Augite ausgeschieden sind, und zwar Hedenbergite, welche eine grüne oder braune bis rothbraune Farbe zeigen. Diese verschiedene Färbung der Krystalle rührt von ihrem starken Dichroismus her. Neben den Augiten treten noch in sehr geringem Maasse Feldspäthe, und zwar Anorthite auf. Die Augite sind als das erste Ausscheidungsprodukt zu betrachten, da sie eine regelmässige Krystallform besitzen und auch als Einschluss in den Feldspäthen auftreten. Es hat sich bei diesem Versuche fast der ganze Feldspath unter gleichzeitiger Bildung eines eisenhaltigen Glases im Hedenbergit gelöst und zwar bei einer Temperatur von 1150—1200°.

Durch den Versuch 1:3 haben wir eine hellgrüne glasige Grundmasse erhalten, welche nur an einigen Stellen in jene bräunliche des ersten Versuches übergeht. Als Ausscheidungsprodukte treten wieder Hedenbergit und Anorthit auf, welche aber nicht an allen Stellen gleichmässig ausgeschieden sind, sondern an einer Stelle wiegt dieses, an anderer jenes Mineral vor. Gegen den vorigen Versuch tritt der Hedenbergit in geringerer Menge auf, was ja aus dem Mischungsverhältniss erklärlich ist, während sich schon zahlreichere Anorthitkrystalle ausgeschieden haben. Augit ist wieder das erste Ausscheidungsprodukt.

Also auch in diesem Versuche hat sich ein Theil des Anorthit im Hedenbergit gelöst, es scheint im Schmelzflusse aber keine gleichmässige Mischung stattgefunden zu haben, da man Stellen, wo die eine oder andere Componente vorherrscht, ganz deutlich unterscheiden kann. Dieser Versuch wurde noch einmal wiederholt und zwar mit Impfen; es sollte untersucht werden, ob sich nun Anorthit zuerst ausscheidet, und man erhielt ein ganz auffallendes Resultat.

Glas ist nur in ganz geringer Menge vorhanden, Augit hat sich in bedeutendem Maasse und in sehr schönen Krystallen ausgeschieden, Anorthit ist auch vorhanden, aber nur in geringer Menge und in ganz feinen Nadeln über die Grundmasse zerstreut; hingegen hat sich ziemlich viel Magnetit ausgeschieden. Die langen Anorthitleisten enthalten kleine Augite, dagegen haben sich grössere Augitnadeln an jene Anorthitleisten angelehnt. Das Impfen hat also hier insofern einen Erfolg gehabt, als sich zwar Hedenbergit zuerst gebildet hat, dann Anorthit und hierauf wieder Hedenbergit, während ohne Impfen sich nur Hedenbergit zuerst ausscheidet. Die Ausscheidungsfolge ist also: Magnetit, Augit, Anorthit, Augit. Doch ist die Anorthitausscheidung nur an wenigen Stellen erfolgt, offenbar in der Nähe der Impfstellen. Das Impfen scheint hier noch die

weitere Wirkung gehabt zu haben, und wir sehen dies auch bei der nächsten Versuchsreihe, dass sich Magnetit bildet. Dieses Resultat weist auf eine Dissociation hin, und das Impfen bewirkte scheinbar eine Beschleunigung der Krystallisation, sodass das in Lösung vorhanden gewesene $Fe Fe_2 O_4$ nicht wieder vom Augit aufgenommen werden konnte und sich als Magnetit ausschied.

Bei dem Versuche 1 Hedenbergit zu 3 Anorthit, wobei ebenfalls mit Anorthit geimpft wurde, ist dieselbe Impfwirkung zu sehen.

Entsprechend dem grossen Vorwiegen des Anorthit hat er sich in grossen schönen Krystallen ausgeschieden, Augit ist nur ganz wenig und in winzigen Kryställchen vorhanden, meist sieht man ihn als Einschluss in den Plagioklasen, oder aber auch in Nadeln an diesen anschliessend; Magnetit ist auch wieder ausgeschieden, und zwar mehr als im letzten Versuche. Auch die Glasmasse überwiegt die des vorigen Versuches, was ja dadurch erklärlich ist, dass sich mehr Magnetit gebildet hat.

Die Ausscheidungsfolge ist im allgemeinen wieder Magnetit, Augit, Plagioklas und zuletzt Glas; aber an einzelnen Stellen scheint der Anorthit sich zuerst gebildet zu haben, eventuell sogar vor dem Magnetit, da er an den betreffenden Stellen diesen nicht als Einschluss enthält, während den Anorthitkrystallen Magnetite anliegen. Es sind dies Stellen in der Nähe der Impfanorthite.

Bei diesem Versuche kann man auch ganz deutlich sehen, dass sich der Magnetit durch den Einfluss des Impfens gebildet hat, da er sich ganz regelmässig um das noch vorhandene Impfmaterial angesammelt hat und dieses gewissermaassen umsäumt. Bei diesem Versuche lässt sich also keine bestimmte Reihenfolge für die Ausscheidung geben, diese wäre nämlich im allgemeinen Magnetit, Hedenbergit, Anorthit, sie ist aber durch den Einfluss des Impfens geändert, und an einzelnen Stellen bildete sich Anorthit zuerst.

Diese Versuchsreihe zeigt uns, dass der Anorthit in der fünf-fachen Menge von Hedenbergit nahezu ganz löslich ist; ferner dass der Hedenbergit ein grosses Bestreben zeigt, sich krystallinisch auszuscheiden, da er sich immer früher als der Anorthit ausgeschieden hat, dort sowohl wo er in grösserer Menge vorhanden war, als auch dort, wo der Anorthit das Uebergewicht hatte. Während also die Ausscheidungsfolge bei den ersten Versuchen dem stabilen Gleichgewichtszustande MEYERHOFFER'S² entspricht, entspricht sie beim letzten Versuche dem labilen Gleichgewichtszustande, es hat sich das in geringerer Menge vorhandene Mineral zuerst ausgeschieden. Es lassen sich aber hier diese Gesetze MEYERHOFFER'S überhaupt nicht gut anwenden, denn er sagt, eine ruhige Abkühlung ohne jede Störung ist dem labilen Gleichgewichtszustande günstig, während

² MEYERHOFFER: Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge von Mineralien. Zeitschr. f. Kryst. 36. Bd. 1902.

das Entgegengesetzte der Aufrechterhaltung des stabilen Gleichgewichtes günstig sei. Nun hat aber bei meinen Versuchen gerade dort, wo die Ausscheidungsfolge dem stabilen Gleichgewichte entspricht, keinerlei Störung stattgefunden, und wir müssten höchstens annehmen, dass im letzten Falle durch das Impfen eine Störung hervorgerufen wurde, da entspricht aber die Ausscheidung mehr dem labilen Gleichgewichte. Wir sehen also wieder an diesem Falle,

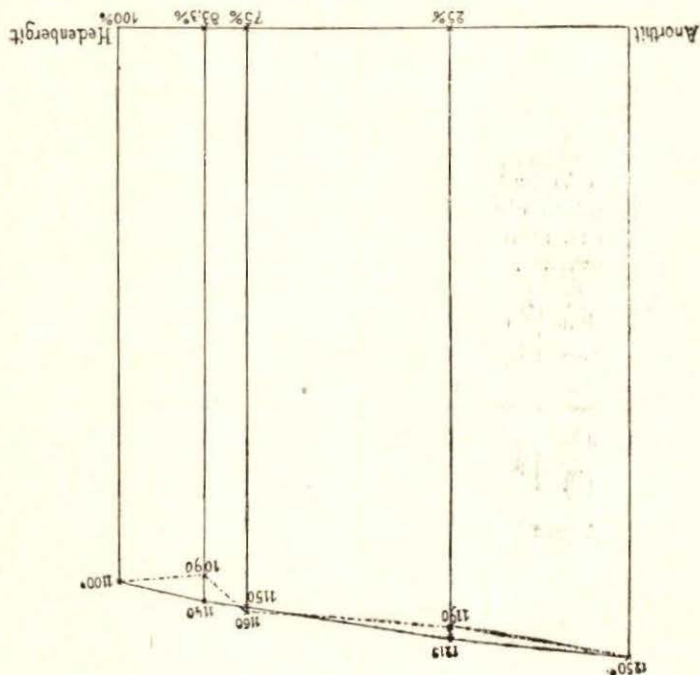


Fig. 2.

Fig. 2 stellt das Diagramm der Schmelzpunkte für Anorthit, Hedenbergit dar. Interessant ist hier, dass der ~~eutektische~~ Schmelzpunkt bei den ersten zwei Gemengen über der niedriger schmelzenden Componente liegt.

— Curve für das kristallinische Gemenge.
 — " " die feste Schmelzlösung.

dass man noch nicht alle Faktoren kennt, um in der Lage zu sein, bestimmte Gesetze für die Ausscheidungsfolge auszusprechen.

Was nun das Impfen betrifft, so hat es uns bewiesen, dass auch diese Schmelzflüsse dissociirt sein mussten, was bei den beiden ersten Versuchen gar nicht ersichtlich ist, da sich ja nur die beiden ursprünglichen Componenten wieder gebildet haben, aber durch das Impfen wurde das jedenfalls in Lösung vorhandene

und durch Zerfall des Hedenbergit entstandene Magneteisen zur Ausscheidung gebracht, und es giebt uns so ein Zeugniß der stattgehabten Dissociation. Ferner scheint hier das Impfen thatsächlich auch einen besonderen Einfluss auf den Anorthit ausgeübt zu haben, indem, wie erwähnt, die allgemeine Ausscheidungsfolge etwas gestört wurde.

Bei dieser Versuchsreihe ist auch noch bemerkenswerth, dass in 2 Fällen der Schmelzpunkt der festen Schmelzlösung über der einen Componente liegt, dass also nur eine einseitige Schmelzpunkt-Erniedrigung stattfindet, und auch dort wo der Schmelzpunkt unter die 2. Componente sinkt, ist die Erniedrigung nur gering, nämlich 10° . (Vergl. Fig. 2.)

Albit, Hedenbergit.

Um das Verhalten von Albit T_2 1160° und Hedenbergit T_2 1100° zu untersuchen, wurden die beiden Mineralien in folgenden Verhältnissen zusammengeschmolzen:

Albit	Hedenbergit	Schmelzp. des krystallinischen Gemenges		Schmelzp. aus dem arithm. Mittel	Schmelzp. der festen Schmelzlösung
		T_1	T_2		
a) 1	4	1100°	$1120-30^{\circ}$	1114°	1110°
b) 1	1		1150°	1135°	1075°
c) 4	1	1150°	1155°	1154°	1160°

a und b wurden rasch erkalten gelassen, während c und ein zweiter Versuch mit a mit Albit geimpft und langsam erkalten gelassen wurden.

Im Versuche 1:4 haben wir eine dunkelbraune Glasmasse, in welcher eingebettet liegen sehr viele Augite mit starkem Dichroismus und nicht so zahlreiche aber sehr schöne lange Feldspathkrystalle. Augit erscheint als erstes Ausscheidungsprodukt. Interessant ist, dass der Feldspath sich nicht als Albit ausgeschieden hat, sondern seiner hohen Auslöschung nach, 30° sowohl auf P als auf M und darüber, scheint er dem Anorthit nahe zu kommen. Der Albit hat also jedenfalls Calcium aufgenommen, welches sich nur vom Hedenbergit abgespalten haben konnte. Dieser ist dadurch verhältnismässig eisenreicher geworden, und ein anderer Theil des Eisens scheint auch in die Glasmasse übergegangen zu sein, welche dadurch ihre dunkle Färbung erhalten hat. Aus diesem Ergebnisse muss man wieder ganz entschieden auf eine Dissociation schliessen.

Beim nächsten Versuche, wo beide Mineralien im gleichen Verhältnisse gemischt wurden, hat sich eine grünliche Glasmasse

gebildet, welche gegen das Centrum in eine lichtebraune übergeht, in der zahlreiche braune Sphärolite gelegen sind, die etwas dichroitisch sind. Ihre braune Farbe und der Dichroismus weisen darauf hin, dass wir es hier mit Anfängen von Pyroxenausscheidung zu thun haben.

Es zeigt sich also auch hier die grosse Krystallisationsfähigkeit des Augites, während der Albit, welcher grosse Neigung hat, glasig zu erstarren, gar nicht zur Ausscheidung gekommen ist. Im vorigen Versuche kam es trotzdem zur Feldspatthauscheidung, weil der Heden-

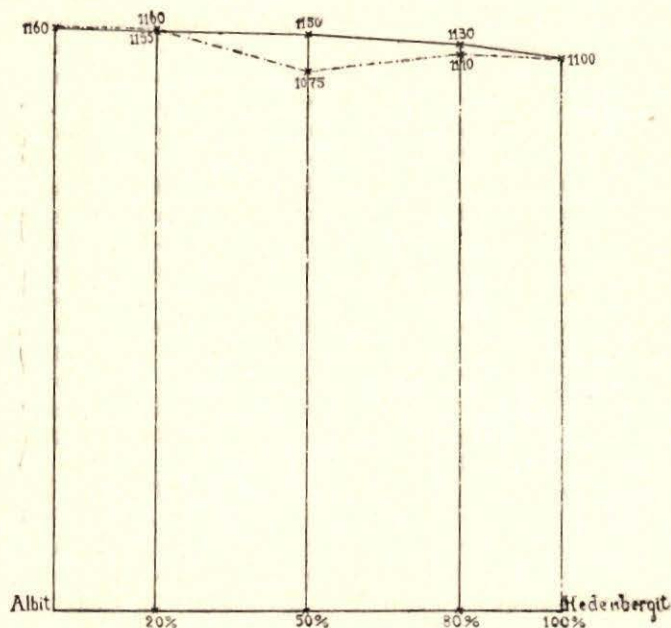


Fig. 3.

Fig. 3 ist das Diagramm der Schmelzpunkte der Gemenge von Albit-Hedenbergit.

— Kurve für das kryst. Gemenge.
 - - - - - " " die feste Schmelzlösung.

bergit das Uebergewicht hatte, sich krystallinisch ausschied, und dadurch auch auf den Feldspath wirkte, so dass er zur Ausscheidung kam.

Der Versuch 1 Albit zu 4 Hedenbergit wurde mit Impfen von Albit wiederholt und langsam erkalten gelassen. Es sollte untersucht werden, ob das Impfen mit Albit eine Albitausscheidung bewirke. Der Schliff zeigt aber zum grössten Theil eine sehr dichte Ausscheidung von Augiten, welche wieder eine sehr schöne Krystallform und lebhaften Dichroismus aufweisen. Nur an einer Stelle zeigt

sich eine, wenn auch nicht vorwiegende Ausscheidung von Plagioklasen, die nach ihrer Auslöschung zu urtheilen den vorerwähnten Feldspathen gleichkommen dürften. Ueberdies sind über den ganzen Schliff eine ziemliche Menge von Magnetitkörnern verstreut. Das Impfen hat also auf den Hedenbergit die schon bekannte Wirkung ausgeübt. Ob es aber auf den Feldspath auch einen grösseren Einfluss hatte, kann man nicht sagen, da er ziemlich in gleicher Menge ausgeschieden ist wie im Versuche ohne Impfen. Aber es hat scheinbar eine Differenzirung stattgefunden, da die Feldspathausscheidung nur an einer Stelle auftritt, und sonst überall dicht gedrängt der Augit sich vorfindet. Es ist ja möglich, dass gerade die Stelle, wo sich der Feldspath ausgeschieden hat, eine Impfstelle ist.

Der Versuch 4 Albit zu 1 Hedenbergit zeigt uns eine lichtbraune glasige Grundmasse, über welche zahlreiche Plagioklasen verstreut sind; ihre Auslöschung zu messen ist nicht möglich, so dass man sie nicht näher bestimmen kann. Neben diesen Feldspathen treten noch in bedeutender Menge Magnetite auf, und zwar haben sie sich besonders gegen das Centrum zusammengedrängt, so dass dieses beinahe nur von einer Magnetitmasse gebildet wird. Es scheint also auch hier wieder eine Differentiation stattgefunden zu haben. Augit ist wahrscheinlich vollständig zur Bildung des Magneteisens und des Glases verwendet worden, da sich keiner ausgeschieden hat. Nach dem früher Erwähnten hätte hier eigentlich der ganze Albit, da er ja in bedeutendem Uebermaasse vorhanden war, zu Glas erstarren sollen, dass sich aber doch eine Feldspathausscheidung zeigt, dürfen wir wohl auf das Impfen und das langsame Erstarren zurückführen.

Diese Versuchsreihe zeigt uns, dass der Albit sehr geringe Neigung hat, sich krystallinisch auszuschcheiden, während er uns wieder die grosse Krystallisationsfähigkeit des Augit zeigt. Die beiden Mineralien scheinen sich aber im Schmelzflusse nicht besonders gut zu mischen, da man ja öfter eine ganz deutliche Differenzirung bemerken kann. An der Magnetitausscheidung zeigt sich wieder ganz deutlich der Einfluss des Impfens, was auch wieder auf eine Dissociation hinweist. Hier beweist uns aber nicht das Impfen allein, dass die Schmelze dissociirt war, sondern es zeigt uns dies schon der erste Versuch, wo sich im Schmelzflusse die Umwandlung von Albit in einen anorthitähnlichen Feldspath vollzogen hat, was nur dadurch erklärlich ist, wenn wir uns die einzelnen Mineralien in ihre Bestandtheile zerfallen denken.

Der eutektische Punkt hat keinen Einfluss, da Hedenbergit sich immer zuerst ausscheidet, und daher dürfte auch die Ansicht Vogt's bezüglich des Aciditätsgrades sich hier nicht bestätigen.

Leucit, Akmit.

Verwendet wurden Leucit T_2 1310° und Akmit T_2 965° und zwar in folgenden Verhältnissen:

Leucit	Akmit	Schmelzp. des krystallinen Gemenges		Schmelzp. aus dem arithm. Mittel	Schmelzp. der festen Schmelz- lösung
		T ₁	T ₂		
a) 1	5	960°	1000°	1030°	880°
b) 1	3	1010°	1020°	1058°	890–900°

Die Versuche wurden doppelt ausgeführt, einmal rasch abgekühlt und das zweite Mal mit Leucit geimpft und langsam erkalten gelassen.

Die Resultate zeigen grosse Aehnlichkeit. Wir haben eine grünliche bis lichtbraune Grundmasse, mit zahlreicher Magnetit-ausscheidung und vereinzelt Leuciten.

Die Ausscheidungsfolge ist Magnetit, Leucit und die Glasmasse. Augite sind nirgends zu finden. Der Akmit hatte also scheinbar ein grosses Bestreben, sich umzusetzen, wobei sich Magneteisen bildete, während der andere Theil mit einem Theil des Leucit in die Glasmasse überging.

Was nun das verschiedene Mischungsverhältniss und das Impfen betrifft, so sehen wir, dass dort, wo mehr Akmit ist, sich auch mehr Magneteisen gebildet hat, während das langsame Erkalten wieder grössere und schöner ausgebildete Krystalle zur Folge hat. Der Einfluss des Impfens zeigt sich wahrscheinlich auch noch darin, dass in den beiden Fällen, wo Impfung vorgenommen wurde, sich etwas mehr Leucite gebildet haben, wenn auch die Leucite immerhin nur vereinzelt auftreten; dies dürfte wohl auf das geringere Krystallisationsvermögen des Leucit zurückzuführen sein.

Olivin, Albit.

Olivin von Almeklovdal¹ T 1280° und Albit von Norwegen T 1160° wurden in folgenden Verhältnissen zusammengemengt:

Olivin	Albit	Schmelzp. des krystallinen Gemenges		Schmelzp. aus dem arithm. Mittel	Schmelzp. der festen Schmelz- lösung
		T ₁	T ₂		
a) 1	4		1145°	1184°	1130°
b) 1	3		1170°	1190°	1130°
c) 1	2		1160°	1200°	
d) 1	1		1140°	1220°	1100–20°

¹ Nach einer Analyse von IPPEN ist der Olivin ein Kalk-Eisen-Olivin. Der Fundort ist freilich nicht ganz sichergestellt.

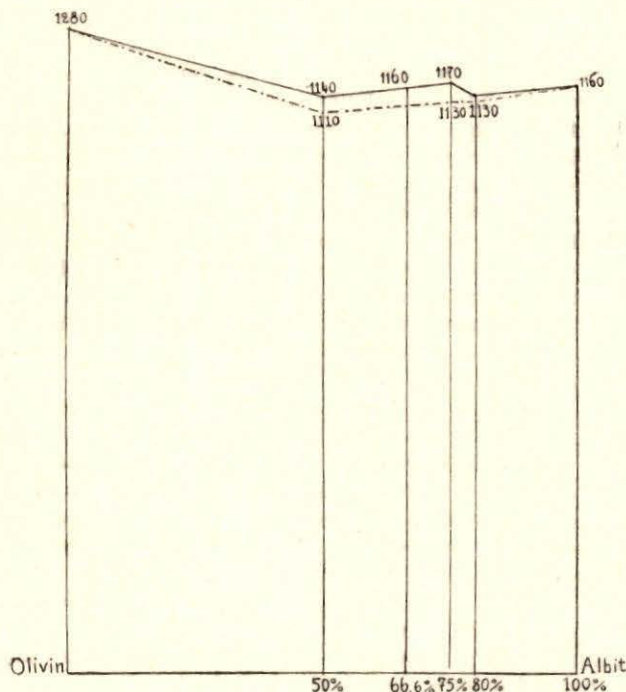
Versuch b wurde rasch erkalten gelassen, während a und d langsam erstarrten, und zwar wurde d mit Olivin geimpft, während bei a keine Impfung vorgenommen wurde. Von c wurden nur die Schmelzpunkte bestimmt.

Versuch 1 Olivin 3 Albit zeigt eine gelblich-braune Glasmasse, in welcher zahlreiche Magnetite und Eisenglanze eingelagert sind. Ausserdem sind über den ganzen Schliff kleine Feldspathnadeln verstreut, welche ihrer Auslöschung nach dem Labrador nahe kommen dürften. Auch Olivin hat sich vereinzelt ausgeschieden, und enthält in seinem Innern viel Magnetit eingeschlossen. Was die Ausscheidungsfolge betrifft, so haben wir Eisenglanz und Magnetit zuerst, Olivin später als Magnetit, weil er diesen eingeschlossen hat und früher als Feldspath, weil er grösser ausgebildete idiomorphe Krystalle hat, dann Feldspath und zuletzt Glas. Es ist nun noch die Frage zu erörtern, ob sich Eisenglanz oder Magnetit früher gebildet hat, und da spricht alles für die frühere Ausscheidung des Eisenglanzes, denn wir müssen wieder eine dissociirte Lösung annehmen, in welcher, durch Zersetzung des Olivins Eisenoxydul enthalten war, welches sich theilweise zu Eisenoxyd oxydirte, so dass dann beide Oxyde in der Lösung enthalten waren. Es schied sich dann zuerst das einfachere Fe_2O_3 als Eisenglanz aus, und später erst $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ als Magnetit. Dass die beiden Oxyde sich früher ausscheiden als die Salze, hängt wohl mit der geringeren Löslichkeit und wohl auch mit ihren höheren Schmelzpunkten zusammen. Die Eisenglanze weisen im übrigen auch eine sehr schöne Ausbildung auf, was auch auf eine frühere Ausscheidung hinweist. Dass der Olivin, welcher ja nach Eisenglanz und Magnetit entstanden ist, nur Magnetiteinschlüsse enthält und keine Eisenglanze, weist vielleicht darauf hin, dass sich diese beiden Mineralien in rascher Aufeinanderfolge gebildet haben.

Vor allem interessant ist hier die Zersetzung des Olivins. Er gibt FeO zur Bildung von Eisenglanz und Magnetit ab, und Calcium an den Albit um Labrador zu bilden, und der Rest geht in die Glasmasse über. Es hat also auch hier wieder vollständige Dissociation stattgefunden, und aus zwei Componenten im Anfange sind fünf verschiedene entstanden.

Was nun den Versuch d betrifft, wo beide Mineralien in gleicher Menge vorhanden sind, so sehen wir, dass sich hier überhaupt fast der ganze Olivin zersetzt hat, und dass das Impfen zu dessen Ausbildung wenig beigetragen hat. Der Schliff zeigt uns eine sehr dichte Magnetitausscheidung, einen Krystall neben dem anderen, und zwischen diesen treten noch Feldspathnadeln auf, die sich wieder als Labradore erweisen. Die Ausscheidungsfolge ist Magnetit, Feldspath und Glas, welches an einigen Stellen sichtbar ist. Es hat sich also hier, wo ja im Verhältnisse mehr Olivin war, als im letzten Versuche, der Olivin zersetzt, und das Impfen hat auf seine Bildung auch nur geringen Einfluss ausgeübt, man müsste hier gewissermassen eine

allgemeine Wirkung annehmen, indem ähnlich wie in der vorigen Versuchsreihe, das Impfen krystallisationsbeschleunigend wirkte, so dass das in Lösung befindliche Fe_3O_4 wegen seines leichten Krystallisationsvermögens auskrystallisirte, ohne dass es mehr in die Bildung des Olivin eingehen konnte. Einen Theil Kalk gab der Olivin jedenfalls wieder zur Bildung des Labradors ab, während der Rest mit einem Theil des Albit in die Bildung des Glases einging.



Erklärung zu Fig. 4.

Fig. 4 ist das Diagramm der Schmelzpunkte für die Gemenge »Olivin Albit«. Bemerkenswerth ist, dass in zwei Fällen der Schmelzpunkt des krystallinischen Gemenges auch unter die niedriger schmelzende Componente sinkt.

— Curve für das kryst. Gemenge.

- - - - - » » die feste Schmelzlösung.

Versuch a enthält Olivin und Albit im Verhältnisse 1 zu 4 und wurde langsam erstarren gelassen, ohne zu impfen. Das Ergebniss ist auch wieder ganz interessant. In einer gelblichen Glasmasse treten in ziemlicher Anzahl Eisenglanze auf, und zwar mehr am Rande, dann sehr viel Magnetit in den verschiedensten Ausbildungen, häufig zonar, dann wieder schnurartig angeordnet und verschiedene Skelette bildend. Ueberdies treten Feldspathkrystalle in sphärolitischen

Aggregaten auf; die Krystalle sind äusserst zart ausgebildet, und zeigen Aggregatpolarisation, weswegen die Auslöschung schwierig zu messen war, an einigen isolirten Krystallen gelang es jedoch sie mit etwa 20° zu bestimmen, und so sehen wir, dass sich wieder, wie in den anderen Fällen, Labrador gebildet hat. Von Olivin ist keine Spur zu finden. Er ist wieder vollständig in die Bildung von Eisenglanz, Magnetit und Glas aufgegangen, und hat einen Theil Ca zur Bildung von Labrador abgegeben. Von den beiden ursprünglichen Componenten ist also keine als solche erhalten geblieben, sondern es haben sich vier neue gebildet, was entschieden wieder auf eine weitgehende Dissociation hinweist.

Die Reihenfolge der Ausscheidung ist: Eisenglanz vor Magnetit aus den früher erwähnten Gründen, dann Feldspath und zuletzt Glas. Dass sich der Eisenglanz zuerst ausgeschieden hat, ist auch noch daran ersichtlich, dass er meist in den Randpartien auftritt, welche jedenfalls zuerst abgekühlt sind.

Diese Versuchsreihe zeigt uns, dass wir in allen Fällen eine sehr dissociirte Lösung vor uns gehabt haben, dass sich aber beim Erkalten die einzelnen Bestandtheile nicht im gelösten Zustande erhalten konnten, und sich so eine Reihe von Componenten ausschied, welche von den Anfangscomponenten verschieden sind, und nur ein Theil erstarrte als Glas, also als feste Schmelzlösung.

Auf die Ausscheidungsfolge kann man hier nicht die Regeln des stabilen und labilen Gleichgewichts anwenden, da ja im Schmelzflusse chemische Reactionen stattgefunden haben, denn nach MEYERHOFFER darf man sie nur für solche Mischungen in Anwendung bringen, welche im Schmelzflusse aufeinander nicht chemisch einwirken.

Den Einfluss des Impfens habe ich schon bei dem betreffenden Versuche zu erklären gesucht.

Diese Reihe zeigt uns noch ein wichtiges Ergebniss, in Bezug auf die Schmelzpunkte. Es sinkt nämlich der Schmelzpunkt des krystallinischen Gemenges in zwei Fällen auch unter die niedriger schmelzende Componente, dies hängt jedenfalls mit der Zersetzung des Olivins vor seinem Schmelzpunkt zusammen. (Vergl. Fig. 4.)

Orthoklas, Akmit.

Um das Verhalten von Orthoklas T_2 1215 und Akmit T_2 965 $^{\circ}$ zu prüfen, wurden die beiden Mineralien im Verhältniss 1 Orthoklas zu 4 Akmit geschmolzen und dann rasch erkalten gelassen. Die Schmelzpunktsbestimmung ergab aus der krystallinischen Mischung T_1 980 $^{\circ}$ T_2 1000 $^{\circ}$, während der Schmelzpunkt der festen Schmelzlösung 900 $^{\circ}$ betrug.

Das Ergebniss ist folgendes: Der Akmit hat sich wieder vollständig unter Bildung von Magnetit zersetzt, während der Rest mit einem Theil des Orthoklas in die Bildung eines gelblichen

Glases einging. Auch Feldspath hat sich ausgeschieden, und zwar sowohl Orthoklas als auch Albit, und solche mit noch etwas grösserer Auslöschung, welche man als Albit-Oligoklase bezeichnen könnte. Welche von den Feldspäthen sich zuerst ausgeschieden haben, ob die monoklinen oder triklinen, ist nicht möglich zu entscheiden.

Dieser Versuch zeigt also wieder, dass eine Dissociation stattgefunden haben muss.

Diopsid, Albit.

Es wurden Diopsid von Ala T₂ 1265° und Albit von Norwegen T₂ 1160° in den Verhältnissen 1:3 und 3:1 zusammengemengt und geschmolzen. Das Gemenge wurde aber nicht so flüssig, dass ein Röhren oder Impfen möglich gewesen wäre, sondern die Mineralien schmolzen wohl zusammen, aber die Schmelze behielt immer eine gewisse Härte. Das Ergebniss ist eine ziemlich homogene weisse Glasmasse, obwohl sie durch 5 Stunden langsam abgekühlt wurde. Es hat also in beiden Fällen eine vollkommene Lösung stattgefunden. Dieser Versuch zeigt uns wieder das Bestreben des Albites, zu Glas zu erstarren.

Das Ergebniss der Schmelzpunktsbestimmungen ist folgendes:

Diopsid	Albit	Schmelzp. des krystallinischen Gemenges		Schmelzp. aus dem arithm. Mittel	Schmelzp. der festen Schmelz- lösung
		T ₁	T ₂		
1	3	1190°	1200°	1186°	1175—1180°
3	1	1210°	1220°	1238°	1170—1175°

Olivin, Augit.

Olivin von Almeklov dal T₂ 1280° und Augit T₂ 1185° wurden im unten angegebenen Verhältnisse zusammengeschmolzen, mit Olivin geimpft und langsam erkalten gelassen.

Olivin	Augit	Schmelzp. des krystallinischen Gemenges		Schmelzp. aus dem arithm. Mittel	Schmelzp. der festen Schmelz- lösung
		T ₁	T ₂		
1	4	1200°	1225°	1204°	1080°

In dem Schlicke kann man deutlich zwei Partien unterscheiden, und zwar hat sich in der einen hauptsächlich Olivin, in der anderen Augit ausgeschieden und nur an einigen Stellen treten beide Mineralien nebeneinander auf, Glas ist wenig vorhanden. Beide

Mineralien zeigen schöne Krystallbildung, besonders der Olivin. Was nun die Ausscheidungsfolge betrifft, so kann man nur aus jenen Theilen schliessen, wo beide Mineralien nebeneinander auftreten, und da zeigt sich an der ganzen Ausbildung des Olivins, dass sich dieser zuerst gebildet hat, was ja auch nicht zu wundern ist, da ja mit Olivin geimpft wurde. Dass sich beide Mineralien in so schönen Krystallen ausgeschieden haben, ist durch ihr hohes Krystallisationsvermögen erklärlich.

Daraus, dass hier zwei so gesonderte Teile auftreten, können wir schliessen, dass beide Mineralien im geschmolzenen Zustande nur sehr wenig Neigung haben, sich zu mischen und zu lösen, daraus ist auch der geringe Glasgehalt erklärlich.

Wir sehen also, dass sich hier sehr schöne Olivine gebildet haben, während in der Versuchsreihe »Olivin Albit« nur in einem Falle, und dort nur ein sehr wenig charakterisirter Olivin entstanden ist. Da in beiden Fällen derselbe Olivin verwendet wurde, so muss man die Ursache der zweiten Componente zuschreiben; und dies lässt sich vielleicht aus ihrer Molecularbeschaffenheit erklären. In unserem Falle haben wir, wie man sagen könnte, zwei sehr wenig complexe Molecüle, welche beim Schmelzen sehr wenig Neigung haben sich zu dissociiren, und so aufeinander einzuwirken, während der Albit sich sehr stark dissociirt, und es wirkten dann einerseits die Kieselsäure, andererseits die Alkalien aufschliessend auf den Olivin, welcher dadurch in seine Ionen zerfiel, die verschiedene Verbindungen eingingen, so dass wir am Ende eine grössere Anzahl von Componenten haben, als am Beginne und der Olivin überhaupt nicht zur Ausscheidung gekommen ist.

Rückblick.

Ueberblicken wir nun kurz das Ergebniss der beschriebenen Versuche, so sehen wir vor allem, dass die Silikatschmelzen dissociirte Lösungen sind, denn nur durch diese Annahme können wir uns die Bildung ganz neuer Mineralien aus dem Schmelzflusse erklären, wie z. B. die Bildung des Spinells in der ersten Versuchsreihe, die Bildung des Magnetites in der 2., 3., 4. und 5. Versuchsreihe, oder die Umwandlung von Albit in Anorthit oder Labrador. Der Grad der Dissociation ist freilich nicht bekannt, und wird höchstwahrscheinlich auch von der Temperatur und der Zeitdauer des Schmelzflusses abhängen. Eine Bestätigung für die Dissociation giebt auch die Impfwirkung, wie wir dies in der Versuchsreihe Anorthit-Hedenbergit gesehen haben, wo sich in den beiden Versuchen ohne Impfung nebst Glas nur die zwei anfänglich vorhandenen Componenten ausgeschieden haben, man also keinen Anhaltspunkt für die Annahme einer Dissociation hätte. Nun hat sich aber bei jenen Versuchen, wo Impfung vorgenommen wurde, Magnetit gebildet, und diese Bildung lässt sich nur dadurch erklären, dass der Impfstoff auf die jedenfalls dissociirt gewesene Schmelzlösung krystallisationsbeschleunigend wirkte, so dass ein Theil des in Lösung

befindlichen $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ nicht mehr in die Bildung von Hedenbergit eingehen konnte, und sich als Magnetit ausscheiden musste.

Der Einfluss des Impfens scheint, wie aus den Versuchen ersichtlich ist, überhaupt ein für die Krystallisation sehr günstiger zu sein, da er dem glasigen Erstarren entgegenwirkt. Auch scheint das Impfen speciell auf die gleichartige Componente eine besondere Wirkung auszuüben, wie wir in der Versuchsreihe Anorthit-Hedenbergit gesehen haben. Die Ausscheidung des Albit konnte es zwar nicht bewirken, denn dieser wandelte sich mit und ohne Impfen in einen isomorphen Ca-hältigen Feldspath um; was auch der Ansicht OSTWALD'S¹ entspricht.

In allen Versuchen ist aber, wie ich schon erwähnt habe, eine Impfwirkung ersichtlich.

Was die Ausscheidungsfolge betrifft, so sehen wir, dass sich Magnetit immer zuerst ausscheidet, nur dort, wo neben Magnetit noch Eisenglanz auftritt, müssen wir diesen als früher gebildet annehmen.

Hedenbergit zeigt wie alle Augite, ein sehr grosses Krystallisationsvermögen, und wir finden ihn immer früher individualisirt, als die Feldspäthe, ob er nun das Uebergewicht hat oder nicht; es lassen sich also auf diesen Fall die MEYERHOFFER'schen Gleichgewichtsgesetze nicht anwenden; wie diese überhaupt bei den meisten Versuchen dieser Arbeit keine Anwendung finden können, da wir ja in den meisten Fällen eine chemische Umsetzung haben.

Albit zeigt sehr grosse Fähigkeit, glasig zu erstarren, und hat sich als solcher überhaupt nie ausgeschieden, sondern ist eventuell in einen isomorphen Ca-hältigen Feldspath übergegangen.

Anorthit ist immer in schönen Krystallen vorhanden, erscheint aber nie als erstes Ausscheidungsproduct, das Impfen scheint übrigens eine frühere Ausscheidung des Anorthit zu bewirken.

Akmit hat sich nie gebildet, sondern er zeigt eine sehr grosse Tendenz, sich zu zersetzen, und in diesen Fällen zeigt sich dann eine bedeutende Magnetitausscheidung. Akmit ist offenbar bei hoher Temperatur nicht existenzfähig und dissociirt sich in gelbes Glas und Magnetit.

Olivin hat ein sehr hohes Krystallisationsvermögen, dies zeigt sich auch bei dem Versuche mit Augit, wo er sich als erstes Ausscheidungsproduct in schönen Krystallen gebildet hat, während er sich in dem Versuche mit Albit vollständig zersetzt hat, und dies muss, wie früher erwähnt, jedenfalls in der zweiten Componente seine Ursache haben. Wir sehen also, dass auch die chemische Zusammensetzung des Schmelzflusses auf die Ausscheidung bestimmend wirkt.

Wenn wir nun die Gründe der Ausscheidungsfolge ein wenig

¹ Vergl. OSTWALD, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. XXII.

betrachten wollen, so ist einer der Hauptgründe wohl die Löslichkeit, und nur durch die Annahme, dass Bestandtheile, wie Korund, Apatit, Eisenglanz und Spinell bei niedrigeren Temperaturen schwer löslich sind, können wir uns erklären, dass sie immer als erstes Ausscheidungsproduct auftreten.

Nach den Arbeiten DOELTER's¹ über Schmelzlöslichkeit der Mineralien, ist die Löslichkeit in der Nähe des Schmelzpunktes gleich Null, und bei höheren Temperaturen steigt sie stetig. Da nun diese Bestandtheile, die hohe Schmelzpunkte haben, nicht viel über den Schmelzpunkt der Lösung erhitzt worden sind, war die Löslichkeit eine geringe und diese Mineralien haben sich daher stets zuerst ausgeschieden. Es handelt sich also vor allem um die Löslichkeit in der Nähe der Temperatur des Schmelzpunktes des Lösungsmittels.

Bei den früher beschriebenen Versuchen liegen meist übersättigte Lösungen vor, da wir ja in der Regel sehr wenig Glas erhalten haben, infolgedessen spielt sich der Abscheidungsprocess meist im Stadium der Unterkühlung ab, also unter dem Schmelzpunkte der Mineralien, und zwar nach den neuesten Arbeiten von DOELTER² in Intervallen von 950—1150°. Daraus geht auch hervor, dass der eutektische Punkt nicht allein eine Rolle spielen kann, denn durch die Unterkühlung wird, wie MEYERHOFFER angibt, die theoretische Zusammensetzung gestört.

Es dürfte also neben der chemischen Zusammensetzung die Temperatur eine sehr grosse Rolle spielen, auch die Maximaltemperatur³, auf welche die Schmelze erhitzt worden ist, dürfte einen Einfluss ausüben, da die Unterkühlung dadurch heeinflusst wird und ebenso die Dauer der Abkühlung, wie schon früher nachgewiesen worden ist. Die chemische Zusammensetzung allein ist es also nicht, wie eben die Versuche beweisen.

Wenn wir nun noch die Resultate der Schmelzpunktsbestimmungen betrachten, so sehen wir, dass der Schmelzpunkt des krystallinischen Gemenges sehr nahe mit dem Schmelzpunkte übereinstimmt, den man aus dem arithmetischen Mittel der Schmelzpunkte der beiden Componenten berechnet, während der Schmelzpunkt der rasch erstarrten Mischung, der sogenannten festen Schmelzlösung eine Erniedrigung zeigt, und zwar meist, wenn auch

¹ DOELTER: Ueber gegenseitige Löslichkeit geschmolzener Mineralien. Centralblatt f. Min. etc. 1902.

² DOELTER: Ueber Silicatschmelzen. Sitzungsberichte d. math. naturwiss. Cl. 18. Febr. 1904. Akad. d. Wiss. in Wien.

³ VOGT ist der Ansicht, dass die Temperatur belanglos sei. Vgl. »Ueber Mineralbildung in Silicatschmelzlösungen«, pag. 23, wo er sagt: »Die Individualisation der Mineralien wird durch die Zusammensetzung des ganzen Schmelzflusses bestimmt, gleichgültig, ob die Schmelzflüsse ursprünglich etwas mehr oder minder über den Schmelzpunkt erhitzt waren, und ob die Abkühlung etwas kürzer oder länger dauerte.«

nicht immer, unter die Schmelzpunkte der einzelnen Componenten. Bei der Versuchsreihe Anorthit-Hedenbergit ist nämlich in zwei Fällen auch bei der festen Schmelzlösung nur eine einseitige Erniedrigung.

VOGT¹ wendet nun für diese Schmelzpunktserniedrigung die Formeln von VAN'T HOFF und RAOULT an, welche diese für die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen aufgestellt haben, und zwar wendet er sie unter der Voraussetzung an, dass die Dissociation so schwach ist, dass man sie ausser Betracht lassen könne, und dass die Formeln angenähert auch für concentrirte Lösungen gelten. VOGT sagt nun, dass für eine Reihe von Mineralcombinationen, seine Beobachtungen mit seinen Berechnungen ganz gut übereinstimmen, wenn man von der einfachsten Molecularformel der betreffenden Componenten ausgeht, und kommt so zu dem Schlusse, dass »die Molecularformeln der bisher untersuchten gelösten Mineralien nicht polymer sind.«

Ich habe nun auch auf meine Resultate diese Berechnungen anzuwenden gesucht; und zwar habe ich nach der Formel von RAOULT $t = \frac{m}{M} \times e$ die Schmelzpunktserniedrigung der einzelnen Componenten zu berechnen gesucht, wobei m die Menge des gelösten Stoffes in 100 gr Lösungsmittel bedeutet, M sein Moleculargewicht und e ist die moleculare Schmelzpunktserniedrigung der Lösungsmittel, welche aus der VAN'T HOFF'schen Formel $e = \frac{0,02 T^2}{\lambda}$ gefunden wurden.

T ist der Schmelzpunkt des Lösungsmittels absolut genommen, und λ ist die latente Schmelzwärme, welche den ACKERMAN'schen Bestimmungen entnommen wurde, die bei VOGT citirt sind (sie ist im allgemeinen nahezu 100 cal.).

Auf diese Weise bekam ich nur bei zwei Berechnungen ein mit den Beobachtungen übereinstimmendes Resultat. Nun habe ich aber aus den thatsächlich beobachteten Schmelzpunkt-Erniedrigungen die moleculare Schmelzpunkt-Erniedrigung berechnet, und dabei gefunden, dass diese mit der aus der VAN'T HOFF'schen Formel erhaltenen in den meisten Fällen nicht oder nur dann übereinstimmte, wenn man das Moleculargewicht des gelösten Stoffes vervielfachte. Wenn ich nun in die RAOULT'sche Formel dieses Multiplum des Moleculargewichtes einsetzte, so bekam ich ein mit den Beobachtungen ziemlich übereinstimmendes Resultat.

In den folgenden Tabellen (Seite 372) gebe ich eine Zusammenstellung einer Reihe von Berechnungen und Beobachtungen über den Anorthit als Lösungsmittel, sowie für Olivin und Albit.

Wenn wir nun wegen dieser Uebereinstimmungen der Berechnung und Beobachtung schliessen wollten, dass sich die Formel

¹ Die Theorie der Silicatschmelzlösungen. Zeitschr. f. Electrochemie 1903. No. 43.

auch für Silicatschmelzen anwenden liesse, müsste man annehmen, dass die Molecularformel der einzelnen Componenten nicht die kleinste ist, sondern ein Vielfaches. Dies würde nun noch z. B. für Magnetit angehen, wo man, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sie nur verdoppeln müsste; aber schon für Hedenbergit geht es nicht an, da er in 2 Fällen das sechsfache, dann wieder nur das kleinste und in einem anderen Falle das dreifache Moleculargewicht haben müsste. Und ähnlich ist es auch mit den anderen Mineralien, für Albit müsste man bald das 1-, 4-, 5- oder 6fache Moleculargewicht annehmen. Da wir ein solches Wechseln der Molecularformel nicht als wahrscheinlich annehmen können, so muss man schliessen, dass sich die Rechnungen auf Silicatschmelzen einfach nicht anwenden lassen. Und es spricht auch eine ganze Reihe von Faktoren gegen ihre Uebertragung auf dieses Gebiet. Vogt nimmt an, dass die Dissociation so gering sei, dass man sie ausser Acht lassen könne. Nun zeigen aber gerade die vorhergehenden Versuche, dass in den meisten Fällen eine ganz bedeutende Dissociation stattfinden muss. Nun setzt man aber in die Formeln die Werthe der Anfangscomponente ein, und thatsächlich haben wir in der Schmelze ganz andere Verbindungen, wie z. B. bei Magnetit und Anorthit; ich setze die Werthe des Magnetit ein, thatsächlich ist aber in der festen Schmelzlösung keiner enthalten, sondern wir haben Spinell, und solche Beispiele liessen sich beinahe bei allen Versuchen anführen.

Wäre die Formel anwendbar, so müsste die Schmelzpunkts-Erniedrigung auch proportional der Concentration sein, dies ist aber nicht der Fall, oft ist der Unterschied bei verschiedenen Concentrationen zu gering, dann ist er aber wieder ein zu grosser und ganz unregelmässiger, wie z. B. bei Anorthit und Hedenbergit, wo den Mischungsverhältnissen 1:5, 1:3 und 3:1 die Schmelzpunkte 1090°, 1160° und 1190° entsprechen. Da diese Resultate allen Voraussetzungen nach zu unwahrscheinlich schienen, wurden die Schmelzpunkts-Bestimmungen noch einmal wiederholt, aber mit demselben Ergebnisse.

Oefter findet auch nur für eine Componente eine Erniedrigung statt, wie z. B. gerade bei der angeführten Reihe, wo nur eine solche für Anorthit stattfindet, während der Hedenbergit eine Schmelzpunkt-Erhöhung aufweist. In einem solchen Falle lässt sich dann für jene Componente, die eine Erhöhung aufweist, die Rechnung überhaupt nicht anstellen.

Ueberdies darf man schliesslich auch die Fehlergrenzen, mit welchen man arbeitet, nicht ausser Acht lassen, denn dadurch können schon ganz andere Resultate herauskommen, wenn man nur bedenkt, dass ja die Bestimmungen von λ , T und der Erniedrigung selbst nur innerhalb gewisser Fehlergrenzen richtig sind.

Aus allen diesen Gründen ist ersichtlich, dass die Formeln,

Anorthit 1250° als Lösungsmittel.

Mischung, aus welcher berechnet wurde	Moleculare Schmelzp.-Erniedrigung berechnet nach van't Hoff	Moleculare Schmelzp.-Erniedrigung aus der Beobachtung berechnet	Schmelzp.-Erniedrigung aus der Berechnung	Schmelzp.-Erniedrigung aus der Beobachtung	Schmelzp. des Gemenges nach der Berechnung	Schmelzp. der festen Schmelzlösung nach der Beobachtung
Anorthit, Magnetit 15 : 1	463,9 ⁰	lässt sich nicht berechnen da keine Erniedrigung	6,46 ⁰	0 ⁰		1250—60 ⁰
Anorthit, Magnetit 10 : 1	463,9	232 (>2) 464	19,99 (: 2) 9,9	10	1240,1 ⁰	1240
Anorthit, Magnetit 5 : 1	463,9	278,4 (>2) 556,8	39,9 (: 2) 19,9	25	1230,1	1225
Anorthit, Hedenbergit 1 : 5	463,9	79,36 (>6) 476,16	953,2 (: 6) 155,8	160	1094,2	1090
Anorthit, Hedenbergit 1 : 3	463,9	74,4 (>6) 446,4	561 (: 6) 93,5	90	1156,5	1160
Anorthit, Hedenbergit 3 : 1	463,9	448,8 (>1) 448,8	61,6 (: 1) 61,6	60	1188,4	1190

Olivin 1280° als Lösungsmittel.

Olivin, Albit 1 : 3	482,36	131 (>4) 524	552,3 (: 4) 138	150	1142	1130
Olivin, Albit 1 : 1	482,36	432,30 (>1)	184 (: 1)	165	1096	1115
Olivin, Albit 1 : 4	482,36	98,25 (5>) 491,25	736,4 (: 5) 147,2	150	1132,8	1130

die von VAN'T HOFF und RAOULT für verdünnte Lösungen aufgestellt wurden, sich nicht ohne weiteres auf die Silicatschmelzen übertragen lassen.

Zum Schlusse fühle ich mich noch verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. DOELTER, sowie Herrn Docenten Dr. J. A. IPPEN für die fortwährenden Anleitungen bei vorliegender Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.
