

Versuche über Ausscheidung aus Silikatschmelzen.

Von **Michaela Vučnik.**

Die vorliegende Arbeit erstreckt sich über eine Reihe von Versuchen, die ich im mineralogischen Laboratorium der Universität Graz anstellte, um zu sehen, wie sich die Faktoren, welche man für die Bildung von Mineralien aus dem Schmelzflusse zweier Komponenten als bestimmend erkannt hat, auch auf drei Komponenten anwenden lassen, außerdem über einige Versuche und Berechnungen, die dazu dienten, zu sehen, inwieweit die Theorien über das Eutektikum, welche man durch Übertragung der Gesetze der physikalischen Chemie auf Silikatschmelzen angewendet hat, mit den tatsächlichen Versuchsergebnissen übereinstimmen.

Der Vorgang war der von mir früher angewendete; die innig gemengten Mineralien wurden im Fourquignonofen zum Schmelzen gebracht, eine Zeit hindurch dünnflüssig erhalten, um ja ein vollständiges Schmelzen zu erzielen, während welcher Zeit auch mit einem Platinspatel gerührt wurde, um eine gleichmäßige Mischung zu erhalten; hierauf wurde langsam durch 6—7 Stunden abgekühlt, nachdem ich mich aber vorher durch Herausnehmen einer kleinen Probe und Untersuchung unter dem Mikroskope überzeugt hatté, daß tatsächlich eine einheitliche Lösung vorlag.

Die meisten Bestimmungen der Schmelzpunkte erfolgten nach den von DOELTER beschriebenen Methoden¹, im Horizontalofen; einige Bestimmungen und zwar jene, welche die Bestimmung des

¹ DOELTER: Beziehung zwischen Schmelzpunkt und chemischer Zusammensetzung der Mineralien. TSCHERMAK'S. Min. Mitteilung. 22. 1903.

eutektischen Punktes betrafen, machte ich im elektrischen Vertikalofen, indem ich die Masse im Fourquignonofen zum Schmelzen brachte, rasch erstarren ließ und nun die Schmelze in den Vertikalofen brachte, das Thermoelement einsenkte, und dann den Schmelzpunkt bestimmte.

Was die in den letzten Jahren so außerordentlich vermehrte Literatur betrifft, so führe ich nur an den betreffenden Stellen die benützten Quellen an, da ohnehin in kurzer Zeit in einer Arbeit H. REITER's ein ausführliches Literaturverzeichnis erscheinen wird.

Der Beschreibung einer jeden Versuchsreihe stellte ich eine kleine Tabelle voran, aus welcher die Mischungsverhältnisse der ausgeführten Versuche, sowie die Ergebnisse der Schmelzpunktbestimmungen ersichtlich sind. Es sei gleich hier bemerkt, daß diese Versuche ebenso wie schon frühere zeigen, daß die Schmelzpunkte der Kristallmischungen wenig Aufschluß geben, da sie meistens das arithmetische Mittel aus den Schmelzpunkten der Komponenten darstellen. Trotzdem der Erweichungspunkt der Gläser theoretisch weniger wichtig wäre als der der kristallinen Gemenge, gewinnt er dadurch an Interesse, indem dieser Schmelzpunkt immer eine Erniedrigung unter die Schmelzpunkte der Komponenten aufweist, wenn diese Erniedrigung auch nicht so groß ist, wie sie nach den Voraussetzungen der Theorie über das Eutektikum sein sollte. Der Grund, warum letzteres so ist, ist noch nicht ganz klar gestellt. Beobachtungsfehler kann es nicht sein, da dieses Verhältnis bei allen Versuchen und auch bei Wiederholungen konstant auftritt; vielleicht deutet es auf Polymerisation hin.

Von größerem Interesse ist der niedrigste Schmelzpunkt einer Reihe, der eutektische Punkt.

Weiter wird es von Wichtigkeit sein, inwieweit sich ein Einfluß des NERNST'schen Gesetzes in bezug auf die Schmelzpunktserniedrigung erkennen läßt, da man daraus wieder Rückschlüsse auf den Grad der Dissoziation machen kann.

Bei den Silikaten ergibt sich ein bedeutender Unterschied gegenüber vielen anderen Substanzen darin, daß die Erstarrungs- und Schmelzpunkte nicht zusammenfallen, sowohl bei einfachen Mineralien als auch bei Mischungen. Man könnte nun einwenden, daß der Schmelzpunkt der Gläser nicht genau genug bestimmt werden kann, und daß daher die Nichtübereinstimmung von Schmelz- und Erstarrungspunkt der Methode zuzuschreiben wäre; dies ist aber deshalb nicht richtig, weil bei Mineralien, deren Schmelzpunkte genau (z. B. Augit, Diopsid) bestimmbar sind, der Erstarrungspunkt um $80-120^{\circ}$ oder noch tiefer liegt als der Schmelzpunkt; es ist dies, wie zahlreiche Versuche zeigen, der Unterkühlung zuzuschreiben; es kann daher der Erstarrungspunkt zur Bestimmung des Molekulargewichtes ohne entsprechende Korrektur nicht benützt werden. Auch bei den Gläsern, bei welchen

nur ein approximativer Erweichungspunkt bestimmbar ist, ergeben sich dieselben Differenzen, wenn man die Erstarrungspunkte der ausgeschiedenen Mineralien nimmt, was aus den Vergleichen meiner Versuche mit den von DOELTER unter dem Mikroskope ausgeführten hervorgeht.

Was die Genauigkeit der Schmelzpunktsbestimmung betrifft, so ist diese vorläufig noch nicht so groß, wie man wünschen möchte, aber durch Wiederholungen können wenigstens größere Beobachtungsfehler vermieden werden, falls für alle Beobachtungen dieselben Bedingungen eingehalten werden. Die absoluten Zahlen sind allerdings nicht genau und zeigen bei verschiedenen Beobachtern Fehler von 20—60^o, oft noch mehr (wobei ich nur die nehme, die mittels LE CHATELIER's Pyrometer ausgeführt wurden), aber bezüglich der von ein und demselben Beobachter mit denselben Instrumenten und nach derselben Methode ausgeführten Messungen herrscht doch eine große Übereinstimmung, so daß bei Wiederholungen die Fehler nicht mehr als $\pm 10^0$ betragen; man macht dabei die Beobachtung, daß wegen der Unterkühlung entgegen der Theorie die Schmelzintervalle bei der Erweichung der Gläser oft keine so großen sind als die Erstarrungsintervalle.

Was die thermische Methode und die Herstellung der Zeit- und Temperaturkurven anbelangt, so ist diese, wie auch Versuche zeigen, hier verhältnismäßig eine weniger genaue, weil Schmelzen und Erstarrung der Mineralien nicht plötzlich, sondern wegen der eigentümlichen Verhältnisse der Silikatschmelzen, namentlich wegen der Viskosität ganz allmählich erfolgt, man erhält daher in den Kurven keine deutlichen Knickpunkte, insbesondere entfällt aber hier das Rühren der Schmelze, wodurch Fehlerquellen entstehen.

I. Reihe. Anorthit-Hedenbergit-Olivin.

Verwendet wurden Anorthit von Pizmeda. T. 1290^o, Hedenbergit von Elba T. 1120^o, und Olivin von Ceylon T. 1320^o, in folgenden Verhältnissen.

Mischungsverhältnisse.

	Anorthit	Hedenbergit	Olivin	Schmelzp. aus dem kristall. Gemenge	Schmelzp. des Glases
1.	75	10	15	1215 ^o 1245 ^o	1200 ^o
2.	60	25	15	1180 ^o 1220 ^o	1200 ^o
3.	45	40	15	1155 ^o 1200 ^o	1150 ^o —1160 ^o
4.	25	60	15	1120 ^o 1160 ^o	1135 ^o

In den ersten 3 Versuchen treten wieder alle drei Komponenten als Ausscheidungsprodukte auf, während im letzten Versuche die Olivinausscheidung unterdrückt wurde. Spinell und Magnetit haben sich neu gebildet.

1. 75 Anorthit, 10 Hedenbergit, 15 Olivin.

Entsprechend dem Mischungsverhältnisse besteht der Schliff der Hauptsache nach aus schön ausgebildeten rektangulären Durchschnitten von Plagioklas, die nach dem Auslöschungsmaximum auf Anorthit hinweisen. Meist als Einschluß in den Plagioklasen treten in typischen Oktaedern farblose bis lichtgrüne Spinellkriställchen auf. Die verschiedene Färbung wird wohl nur von der verschiedenen Dicke der Durchschnitte herrühren. Ebenfalls als Einschluß in den Feldspaten, aber auch die Grundmasse an einzelnen Stellen bildend, ja zu ganzen Nestern zusammengedrängt, tritt der Olivin auf; nicht aber in typischen Kristallen, sondern in kleinen, stark lichtbrechenden Körnern mit welliger Oberfläche. Augit, von welchem ja auch nur 10% im Magma vorhanden waren, hat sich sehr wenig gebildet, und ebenfalls nur in kleinen Kriställchen, hier und da als Einschluß im Feldspate.

Glas ist nur in geringer Menge vorhanden.

Was die Ausscheidungsfolge betrifft, so ist der Spinell als erstes Ausscheidungsprodukt zu betrachten. Ebenso haben sich vor dem Anorthit Olivin und Augit ausgeschieden, da beide in ihm als Einschluß vorkommen, und die regelmäßige Kristallisation des Feldspates öfter durch die schon vorhanden gewesenen Olivinkörnchen behindert wurde. Ob sich aber Olivin oder Hedenbergit zuerst gebildet hat, war nicht möglich zu unterscheiden. Das lichtbraune Glas ist das letzte Erstarrungsprodukt.

2. 60 Anorthit, 25 Hedenbergit, 15 Olivin.

Obwohl sich hier wieder dem Mischungsverhältnisse entsprechend der Hauptmasse nach Feldspat ausgeschieden hat, so zeigt der Schliff doch einige Abweichungen gegenüber dem ersten.

Es ist hier eine Art Differenzierung zu bemerken, welche sich wohl auch beim vorigen Versuche aber nur sehr undeutlich gezeigt hat. Man kann nämlich ganz gut drei Parteien unterscheiden; denn obwohl sich überall alle 3 Komponenten gebildet haben, so ist doch im Zentrum beinahe nur Feldspat entstanden, in den Randpartien wiegt aber einerseits die Olivinausscheidung, andererseits die von Augit vor, also wie bei Lakkolithen basische Randfazies. Auch der Feldspat zeigt danach eine verschiedene Ausbildung; während er nämlich im allgemeinen wieder in rektangulären Leisten ausgebildet ist, zeigt er dort, wo sich mehr Augit gebildet hat, eine stengelige Ausbildung. Der Augit selbst hat sich wieder nur in kleinen Kriställchen ge-

bildet, welche sehr häufig in den Feldspaten als Einschlüsse auftreten. Der Olivin hat dort, wo er in größerer Menge entstanden ist, dasselbe körnige Aussehen, und dieselbe nesterförmige Anhäufung wie bei dem vorigen Versuche, wo er aber mehr einzeln auftritt, das ist meist dort, wo hauptsächlich Feldspat gebildet ist, zeigt er deutliche Kristallform und zwar nach dem steilen Doma; überdies tritt er wieder als Einschluß in den Plagioklasen auf.

Bemerkenswert ist, daß sich hier keine Spinelle gebildet haben. Glas ist wieder etwas vorhanden.

Die Ausscheidungsfolge ist dieselbe wie früher, nur daß hier der Spinell als erste Ausscheidung entfällt, und man den Olivin und Augit als vor dem Feldspat gebildet betrachten kann; zwischen jenen beiden kann man aber wieder keine Altersunterscheidung machen.

3. 45 Anorthit, 40 Hedenbergit, 15 Olivin.

Dieser Schliß zeigt schon von vornherein ein den beiden anderen gegenüber ganz verschiedenes Aussehen, da als Hauptausscheidungsprodukt der Augit auftritt, auch schon in viel größeren Kristallen als bisher, aber auch wieder als Einschluß in den Feldspaten. Es ist wieder eine Differenziation zu bemerken, so daß an einzelnen Stellen nur Augit und Magnetit auftritt. Wo aber kein Feldspat gebildet ist, zeigt sich Augit in viel größeren Kristallen als dort, wo er als Einschluß in den Feldspaten und um diese herum auftritt. Es scheint sich also an jenen Stellen, wo sich kein Feldspat gebildet hat, die Augitausscheidung noch fortgesetzt zu haben, als sich schon an den anderen Stellen der Feldspat zu bilden begann; dort aber hörte die Augitausscheidung mit dem Beginne der Feldspatbildung auf.

Der Feldspat zeigt hier wieder die stengelige Ausbildung wie an den Stellen des vorigen Versuches, wo Augit vorherrschte; an vielen Stellen haben sich diese Plagioklasse auch strahlenartig von einem Punkte ausgehend angeordnet.

Olivin hat sich wenig gebildet, er zeigt wieder die Ausbildung in Körnern, welche zu ganzen Nestern zusammengedrängt sind und in deren Nähe sich viele Magnetitkristalle vorfinden, welche bei diesem Versuche als Neubildung auftreten; um diese Magnetite herum liegen die Augite.

Aus dieser Erscheinung läßt sich der Altersunterschied zwischen Olivin und Augit feststellen, und man muß hier den Olivin als zuerst gebildet betrachten.

Magnetit ist überdies über die ganze Masse verstreut und auch als Einschluß in den Anorthiten vorhanden. Da der Magnetit in so großer Menge auftritt, hat er sich jedenfalls aus den Bestandteilen des Hedenbergit gebildet, wie ich dies schon einmal bei

der Versuchsreihe „Anorthit-Hedenbergit“ erhalten habe¹, dort aber nur unter dem Einflusse des Impfens; ich nahm dort an, daß das Impfmateriale auf das ganze Magma kristallisationsbeschleunigend wirkte, so daß sich aus der dissoziierten Lösung ein Teil der vielleicht vorhanden gewesenen Eisenionen als Magnetit ausgeschieden hatte, bevor sie wieder mit den übrigen Ionen zur Augitbildung zusammentreten konnten. In diesem Falle könnte man vielleicht die Magnetitbildung durch Einwirkung des Olivin erklären, welcher bei dieser Reihe ja als dritte Komponente auftritt, und vielleicht eine Art Impfwirkung hervorbrachte, auf welchen Erklärungsversuch ich dadurch hingeleitet wurde, daß in der Nähe der Olivinnester und um diese herum Magnetit in größerer Menge auftritt. Es müßten da zur Zeit der Olivinbildung die Augitbestandteile noch dissoziiert gewesen sein, und durch die impfende Einwirkung der Olivinkristalle die vorhanden gewesenen Eisenionen zu Magnetit zusammengetreten sein, wodurch auch die Ausscheidung des Magnetit nach Olivin erklärlich wäre. Entsprechend der ziemlich bedeutenden Magnetitbildung ist auch mehr Glas als im vorigen Versuche vorhanden.

Daraus, daß sich hier der Olivin vor dem Hedenbergit gebildet hat, darf man wohl schließen, daß dies ebenfalls bei den vorhergehenden Versuchen der Fall gewesen sein dürfte, obwohl dort die Anhaltspunkte zu einer Altersunterscheidung fehlen, übrigens ist schon bei anderen Versuchen zwischen Olivin und Augit immer der Olivin als erstes Ausscheidungsprodukt nachgewiesen worden.

4. 25 Anorthit, 60 Hedenbergit, 15 Olivin.

Besonders hat sich Hedenbergit in schönen langgestreckten Kristallen ausgeschieden, welche beinahe den ganzen Schliff erfüllen. Als Einschluß in den Augiten und überhaupt über die ganze Fläche zerstreut hat sich Magnetit gebildet. Anorthit ist nur in kleinen Kriställchen in geringem Masse vorhanden und weist hie und da Einschlüsse von Magnetit auf. Glas ist wenig vorhanden. Es scheint der Augit durch die Bildung von Magnetit nur eisenärmer geworden zu sein.

Auffallend ist, daß sich Olivin trotz seines hohen Kristallisationsvermögens und trotzdem, daß er in derselben Menge vorhanden war, wie bei den anderen Versuchen, nicht gebildet hat.

Überblicken wir nun die Ergebnisse dieser Versuchsreihe!

Die Neubildungen Spinell und Magnetit weisen auf stattgehabte Dissoziation hin.

Die Spinelle haben ganz dasselbe Aussehen, wie ich sie ein-

¹ VUČNIK, Über d. Verhalten von Silikaten im Schmelzflusse. Dies. Centralblatt 1904, p. 295.

mal beim Zusammenschmelzen von Anorthit und Magnetit¹ erhielt; sie bilden wahrscheinlich eine isomorphe Mischung zwischen Hercynit $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und einem Calciumspinell $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Bei dieser Mischung war aber ursprünglich kein Magnetit vorhanden und das Eisenoxydul muß aus dem Augit oder Olivin stammen; man hat ja Beispiele, wo sich aus diesen Mineralien Magnetit gebildet hat². Es waren also außer dem Anorthit wahrscheinlich sowohl Hedenbergit als auch Olivin teilweise dissoziiert; die Tonerde trat vermöge ihrer großen Affinität mit den betreffenden Bestandteilen zum Spinellmolekul zusammen, dieses war aber bei dieser Temperatur in der Schmelze nicht mehr löslich und mußte auskristallisieren. Das nächste Ausscheidungsprodukt war Olivin, dann Anorthit und hierauf folgte der Hedenbergit, von welchem sich aber nur ganz wenig bildete, da ja Eisenoxydul in den Spinell übergegangen ist.

Merkwürdig ist nur, daß sich beim zweiten Versuche weder Spinell noch Magnetit ausgeschieden haben, sondern daß nur die ursprünglichen Komponenten und Glas auftreten. Es dürfte dies wohl auch mit der hier stattgehabten Differenziation zusammenhängen und die Abkühlungsgeschwindigkeit war hier offenbar eine geringere. Denn in den nächsten beiden Versuchen hat sich wieder Magnetit gebildet. Weil aber dieser in großer Menge auftritt, muß man wohl annehmen, daß er aus den Bestandteilen des Augit entstanden ist. Die Bildung des Magnetit ist hier höchstwahrscheinlich, wie schon früher erwähnt, der Gegenwart der dritten Komponente zuzuschreiben, da ja beim Zusammenschmelzen von Anorthit und Hedenbergit allein, Magnetit nur unter Einwirken von Impfkristallen gebildet wurde. Daß der Olivin als Impfmittel gewirkt haben dürfte, geht daraus hervor, daß sich der Magnetit um den Olivin angesetzt hat. In diesem Falle hat sich also Magnetit später gebildet, während er sich sonst immer vor Olivin bildet. Er ist eben hier als eine Neubildung durch Reaktion entstanden und befand sich früher nicht in der Lösung. Im letzten Versuche scheint sich übrigens auch Magnetit nach dem Augit gebildet zu haben, da er einzelne Kristalle des Augites umsäumt.

Was den Feldspat betrifft, so gibt er uns in dieser Versuchsreihe ein schönes Beispiel dafür, wie die Ausbildung eines Minerals von der inneren Reibung abhängt. Denn nach O. LEHMANN, BRAUNS³ u. a. bildet sich der Kristall so aus, daß er am leichtesten den Widerstand des Mediums überwindet, daß sich also in einem solchen Falle großer innerer Reibung lange, stengelige Kristalle bilden,

¹ VUČNIK, Dies. Centralblatt 1904. Über das Verhalten von Silikaten im Schmelzflusse. p. 295.

² VUKITS, Dies. Centralblatt 1904. Beobachtungen an Silikaten im Schmelzflusse. p. 705.

³ Siehe DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie. p. 185.

während sich bei einer geringen Viskosität die Kristalle auch nach den anderen Richtungen ausbilden.

Im Versuche 2 sehen wir beide Verhältnisse. Es ist, wie schon bemerkt, Differenziation eingetreten und danach zeigt der Feldspat eine verschiedene Ausbildung. Dort, wo er das Übergewicht hat, zeigt er dieselbe rektanguläre Ausbildung, wie im 1. Versuche, während er dort, wo vorher schon eine Augitausscheidung stattgefunden hat, und dadurch wahrscheinlich die innere Reibung vergrößert wurde, spießige Kristalle bildet, ganz gleich denen in den beiden anderen Versuchen, wo überhaupt eine intensive Augitbildung stattgefunden hat. Es hängt also die Struktur auch mit der Viskosität zusammen.

Der Olivin hat sich bei diesen Versuchen meist nur in Körnern ausgeschieden; dies hängt wohl jedenfalls mit der geringen Menge ($15 \frac{0}{0}$) zusammen. Denn da der Olivin ein großes Kristallisationsvermögen hat, so bilden sich zahlreiche Bildungszentren und es ist dann wenig Material vorhanden, um große Kristalle zu bilden. Nur bei dem 2. Versuche tritt der Olivin in deutlicher Kristallform auf, aber nur an jenen Stellen, wo er sich mehr einzeln gebildet hat, das ist dort, wo auch hauptsächlich Feldspat entstanden ist; es dürfte dies auch mit der inneren Reibung zusammenhängen.

Auffallend ist, daß beim letzten Versuche die Olivinausscheidung unterblieb; auf welche Ursache ist dies zurückzuführen? Man könnte glauben, daß der Olivin in das Glas gegangen sei; dies ist aber wegen des hohen Kristallisationsvermögens dieses Minerals nicht gut denkbar und überdies auch deshalb nicht, weil zu wenig Glas vorhanden ist. Möglicherweise war der Olivin ($\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{Mg}_2\text{SiO}_4$) in der Lösung dissoziiert; es oxydierte sich FeO zu Fe_2O_3 und es bildete sich (jedenfalls auch aus dem Eisen des Hedenbergit) Magnetit. Der Rest von MgO , SiO_2 ging vielleicht auch mit einem Teil CaO aus dem Anorthit in den Augit, während ein kleiner Teil auch zu Glas erstarrte. Weshalb aber dies gerade in diesem Falle geschah und in den anderen nicht, kann man natürlich nicht sagen.

Was die Ausscheidungsfolge betrifft, so haben wir im allgemeinen die typische Folge¹: Spinell, Magnetit, Olivin, Augit, Feldspat, Glas. In einem Versuche bildete sich aber Magnetit nach Olivin und einmal währte die Augitausscheidung auch noch während der von Feldspat. Ein ähnliches Resultat hat auch DOELTER unter dem Kristallisationsmikroskop erhalten². Man sieht also, daß trotz der verschiedenen Mischungsverhältnisse die Ausscheidungsfolge so ziemlich konstant bleibt.

¹ DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie. p. 112.

² DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie. p. 136.

Wenn man den Einfluß der dritten Komponente auf die Schmelzpunkte untersucht, so sieht man, daß bei dem kristallinen Gemenge der Unterschied zwischen T_1 und T_2 30° — 40° beträgt, während er bei zwei Komponenten 10° — 15° betrug. Bei den Gläsern tritt eine Erniedrigung wohl unter die Schmelzpunkte von Olivin und Anorthit ein, nicht aber unter den Schmelzpunkt von Hedenbergit, sondern bis zu diesen.

Diese Versuchsreihe gibt also im allgemeinen eine Bestätigung vieler schon früher gemachten Beobachtungen und zeigt auch, daß durch Zugabe einer dritten Komponente die Verhältnisse viel komplizierter werden ¹.

II. Reihe. Leucit-Olivin-Akmit.

Zur Verwendung kamen Leucit von Capo di Bove, T . 1330° , Olivin von Ceylon, T . 1320° und Akmit von Norwegen, T_2 965° , und zwar in folgenden Verhältnissen.

Mischungsverhältnisse.

	Leucit	Olivin	Akmit	Schmelzp. aus dem kristall. Gemenge	Schmelzp. des Glases
1.	75	10	15	1220° 1245°	1210°
2.	60	10	30	1195°	1115° 1150°
3.	45	10	45	1050° 1080°	1040°
4.	35	25	50	—	1020°

1. 75 Leucit, 10 Olivin, 15 Akmit.

Als Ausscheidungsprodukte treten auf Leucit, Olivin und ein braunes Glas. Der Leucit zeigt meist rundliche Durchschnitte, nur hier und da hat er eine regelmäßig achtseitige Ausbildung und an einigen Stellen kann man deutlich die Kristallform (202) (211) erkennen. Manche Leucite sind am Rande durch das eisenhaltige Glas korrodiert.

Der Leucit hat beinahe immer Olivine als Einschlüsse, welche sich wegen ihres hohen Brechungsvermögens besonders scharf von den schwach brechenden Leuciten abheben. Die Olivine zeigen verschiedene Ausbildung, meist Körnchen und kleine Nadelchen; wo sie als Einschluß auftreten, haben sie eine scharfe Kristallform.

Der Akmit hat sich infolge seines geringen Kristallisations-

¹ Vergl. DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie. p. 135.

vermögens¹ überhaupt nicht gebildet, sondern ist zu dem braunen eisenhaltigen Glas erstarrt, in welchem entschieden auch ein Teil des Leucit gelöst ist, da die ausgeschiedenen Leucite im Verhältnis zum verwendeten Leucit in zu geringer Menge vorhanden sind.

2. 60 Leucit, 10 Olivin, 30 Akmit.

Dieser Versuch ergab ein von dem vorigen sehr abweichendes Resultat. Es ist Differenzierung eingetreten, so daß beiläufig nur in der einen Hälfte sich Leucite gebildet haben, aber in großer Menge und dicht gedrängt. Sie haben dieselbe Ausbildung wie vorhin, nur daß außer den Olivinen auch noch Magnetite als Einschlüsse auftreten; in den Partien gegen die Tiegelwand treten in großer Anzahl Leucitskelette auf, was jedenfalls der an dieser Stelle raschen Abkühlung zuzuschreiben ist². Auch sind die Leucitkristalle wieder korrodiert. Es ist zu bemerken, daß diese Korrosionserscheinungen nicht durch Druck, sondern nur durch chemische Einwirkung zustande gekommen sind in Verbindung mit der Kristallisationswärme. In den Partien, wo keine Leucitbildung stattgefunden hat, haben wir ein lichtgelbes bis farbloses Glas, in welchem Olivinkristalle in Nadelform, Magnetit und ein Feldspat (als Neubildung) eingebettet sind. Diese Bestandteile treten wohl auch zwischen den Leuciten auf, aber nicht vorherrschend. Das glasige Erstarrungsprodukt tritt gegen den vorigen Versuch sehr zurück.

Es resultieren also hier gegen den vorigen Versuch um zwei Komponenten mehr, und zwar Magnetit und Feldspat; das Glas zeigt sich nur wenig eisenhaltig. Der Magnetit ist durch Zersetzung des Akmit entstanden, welcher hierzu ja eine große Neigung zeigt und dabei immer Magnetit und Glas bildet. Glas hat sich hier aber sehr wenig gebildet und dies ist jedenfalls auf das Vorhandensein des Feldspates zurückzuführen.

Was die Ausbildungsweise dieser Komponenten betrifft, so hat sich das Magneteisen vermöge seines hohen Kristallisationsvermögens in schönen Kristallen ausgeschieden, außerdem ist es aber auch als feiner Staub über den ganzen Schliff verstreut.

Der Feldspat ist nach der Längsachse ausgebildet und ist in meist kleinen Nadeln vorhanden. Er zeigt ein Auslöschungsmaximum von 15°. Feldspat tritt als Einschluß im Leucit auf; in ihm trifft man aber hier und da Olivinnädelchen eingeschlossen. Magnetit tritt als Einschluß sowohl in Leucit und Olivin als auch im Feldspate auf. Hiernach haben wir als Ausscheidungsfolge Magnetit, Olivin, Feldspat, Leucit und zuletzt Glas.

¹ DOELTER: Physik.-chem. Min. p. 112.

² DOELTER: Physik.-chem. Min. p. 185.

3. 45 Leucit, 10 Olivin, 45 Akmit.

Dieser Versuch unterscheidet sich ganz wesentlich von den vorhergehenden dadurch, daß sich kein Leucit gebildet hat; es scheint der größte Teil des Leucit zu Glas erstarrt zu sein, welches hier entgegen den anderen Versuchen die vorherrschende Komponente bildet. Die Feldspäte haben sich abermals gebildet und sind hier in viel größerem Maße vorhanden, zeigen aber eine etwas andere Ausbildung, indem sich immer eine größere Anzahl von Individuen parallel angelagert hat und auf diese Weise einen scheinbar einheitlichen größeren Kristall bilden. Die Längsachsen der Einzelkristalle bilden mit der Längsachse des zusammengesetzten Kristalles einen schiefen Winkel.

Neben diesen Feldspäten und als Einschluß in ihnen treten wieder die stark polarisierenden Olivine auf, welche ein starkes Wachstum nach der Längsachse zeigen. Weiters sind über den ganzen Schliff Magnetitkristalle verstreut und auch als Einschluß in den Feldspäten und Olivinen vorhanden.

Was die Ausscheidungsfolge betrifft, so haben wir Magnetit, Olivin, Feldspat und der Rest ist zu lichtgelbem Glase erstarrt. Bei diesem Versuche ist auch insofern Differenzierung eingetreten, daß sich der größte Teil des spezifisch schwereren Magnetits gegen den Boden gesenkt hat.

Da sich bei diesem Mischungsverhältnis der Leucit nicht ausgebildet hat, so wiederholte ich denselben Versuch noch einmal und suchte durch Impfen mit Leucit seine Ausscheidung aus dem Magma zu erzielen. Der Versuch hatte aber nicht den gewünschten Erfolg, obwohl sich ganz deutlich eine Impfwirkung zeigt. Der ganze Schliff ist nämlich dicht übersät von Magnetitkriställchen, welche so eng aneinandergedrängt sind, daß man gar nicht sehen kann, ob sich auch die anderen Mineralien individualisiert haben; nur an einigen Stellen sieht man lichtiges Glas durchschimmern. Die Impfkristalle scheinen also auf die Kristallisation des Magnetit einen so günstigen Einfluß ausgeübt zu haben, daß sich das ganze in der Schmelze vorhandene FeO und Fe₂O₃ als Magnetit individualisierte; da dann die ganze Schmelze von den Magnetitkriställchen dicht erfüllt war, dürfte ihre innere Reibung zu groß gewesen sein, als daß sich noch die übrigen Mineralien hätten ausscheiden können; es trat so der Rest zur Bildung des lichten Glases zusammen.

4. 35 Leucit, 25 Olivin, 50 Akmit.

Dieser Versuch zeigt ein dem vorigen Versuche ohne Impfen ganz analoges Resultat; wir haben die Ausscheidungsfolge Magnetit, Olivin, Feldspat und Glas. Ein Unterschied zeigt sich insofern, als entsprechend dem Mischungsverhältnisse sich mehr Olivin als

in den anderen Versuchen gebildet hat. Seine Ausbildung ist wieder in Körnern und Nadelchen.

Diese Versuchsreihe zeigt also das verschiedene Verhalten des Leucit. Während er sich in den beiden ersten Versuchen typisch gebildet hat, unterblieb die Bildung in den letzten beiden Versuchen. Es ist wahrscheinlich eine Folge der verschiedenen Abkühlung und verschiedenen Viskosität der Schmelze, so daß der Leucit bei einer Temperatur zur Ausbildung hätte kommen müssen, bei welcher er nicht mehr stabil ist; denn das Temperaturgebiet, bei welchem Leucit zur Ausscheidung kommen kann, scheint nur ein geringes zu sein. Als Folge dieses Verhaltens tritt dann als Neubildung der Feldspat auf, welcher nur durch die Mitwirkung der Leucitbestandteile entstanden sein kann.

Auch LENARČIČ¹ beobachtet ein ähnliches Verhalten. Ebenso kommt bei Leucit das schon öfter erwähnte geringere Kristallisationsvermögen in Betracht². Wo er sich aber ausgebildet hat, zeigt er ganz typische Formen; er tritt sowohl in Skeletten, Körnern, als aber auch in Kristallen auf. Nach den Einschlüssen, die er enthält, Magnetit, Olivin und Feldspat, ist er wohl als nach diesen gebildet zu betrachten, was ja auch mit seinem geringeren Kristallisationsvermögen und bei einem Teil der Versuche der großen Löslichkeit übereinstimmt.

PETRASCH³ sieht hingegen, allerdings bei einem anderen Gemenge, den Leucit als eines der ersten Ausscheidungsprodukte an, und glaubt, daß er sich vor dem Feldspate gebildet habe; es scheint aber dies wohl nicht immer richtig zu sein, da ich bei Durchsicht seiner Schlicke auch manchmal in den Leuciten Feldspatnadelchen eingeschlossen fand, ein Teil der Leucite könnte allerdings älter sein.

Olivin zeigt wieder sein großes Kristallisationsvermögen und auch seine Schwerlöslichkeit im Magma, da er sich ja schon bei 10 % ausscheidet und zwar in zahlreichen kleinen Kriställchen, man sieht also, daß die Anzahl der gebildeten Individuen nicht nur von der in der Schmelze vorhandenen Menge, sondern besonders vom Kristallisationsvermögen des betreffenden Minerals abhängt, wohl aber steht die Größenausbildung im engsten Verhältnisse zur Menge.

Jedenfalls sehr interessant ist bei dieser Versuchsreihe das Auftreten des Feldspates. Am nächsten liegt die Vermutung, ihn seiner Auslöschung nach (15 %) für einen Oligoklas oder Albit zu halten, was aber für Oligoklas daran scheitert, daß in der Schmelze der Calciumgehalt nur ganz unbedeutend sein kann, denn der Olivin ist beinahe calciumfrei⁴ und auch von

¹ LENARČIČ, Dies. Centralblatt 1903. p. 724.

² DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie. p. 108.

³ PETRASCH, Neues Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1903. p. 501.

⁴ DOELTER, Silikatschmelzen. II. Teil. A. k. W. 113. 1904. p. 7.

Leucit und Akmit weisen die betreffenden Analysen¹ nur Spuren von Calcium nach. Gebildet hat sich der Feldspat jedenfalls aus Bestandteilen des Akmit und Leucit. Danach könnte man ihn eher für einen Natronfeldspat halten, indem der Akmit das Natronsilikat lieferte und die Tonerde aus dem Leucit stammt.

Nun ist das Kristallisationsvermögen des Natronfeldspats aber sonst gleich Null² und er wird unter gewöhnlichen Umständen nicht kristallinisch erhalten. Wenn aber durch Zusätze die innere Reibung genügend vermindert wird, ist die Ausscheidung eines Natronfeldspats immerhin möglich. Nach LEMBERG und DOELTER³ zersetzt sich der Leucit aber gern in Orthoklas und Nephelin und es ist ja möglich, daß sich auf diese Weise ein Kali-Natronfeldspat gebildet hat. Damit in Übereinstimmung ist vielleicht auch, daß dort, wo sich überhaupt kein Leucit mehr gebildet hat, mehr Feldspat auftritt als dort, wo sich der Feldspat neben dem Leucit gebildet hat. Auch HUSSAK⁴ beobachtet an natürlichen Leuciten die Zersetzung von Leucit in Orthoklas und Nephelin. Über den Akmit läßt sich nur das wiederholen, daß sein Kristallisationsvermögen entgegen den meisten übrigen Augiten fast Null ist; ferner zersetzt sich Akmit in der Regel, wobei sich dann immer Magnetit bildet. Nur bei dem ersten Versuche ist er zu einem eisenhaltigen Glase erstarrt.

Vergleichen wir wieder das Ergebnis der Schmelzpunkte, so sieht man, daß der Unterschied zwischen T_1 und T_2 bei den kristallinischen Gemengen wieder zwischen 20^0 und 30^0 beträgt und der Schmelzpunkt ziemlich mit dem arithmetischen Mittel übereinstimmt; nur bei dem dritten Versuche ist ein beträchtlicher Unterschied. Bei dem Schmelzpunkt der Gläser ließ sich nur im zweiten Falle ein Schmelzpunktsintervall konstatieren, während man bei den übrigen die Unterscheidung von T_1 und T_2 nicht machen konnte.

III. Reihe. Labrador — Ägirin — Eläolith.

Verwendet wurden Labradorit von Kamenoj-Brod bei Kiew, $T = 1210^0$, Ägirin⁵ von Norge, 970^0 — 1010^0 und Eläolith von Miass im Ural⁶, $T 1190^0$ — 1220^0 .

¹ HINTZE, Handb. d. Min. II. Bd. p. 1311, 1133 I—V.

² Siehe DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie. p. 112.

³ DOELTER, Physik.-chem. Mineralogie. p. 121.

⁴ HUSSAK, Über Leucitpseudokristalle im Phonolith. N. Jahrb. 1890. I. Bd. p. 167.

⁵ Der verwendete Ägirin ist der von DOELTER analysierte; TSCHERMAKS, Min.-petrogr. Mitteilungen. Neue Folge. II. Bd. Wien 1873.

⁶ Analyse von ST. TEDESCHI: SiO_2 43.27, Al_2O_3 36.52, CaO , MgO Spuren, K_2O 3.25, Na_2O 16.73, H_2O 0.60, Summe 100.37.

	Labrador	Ägirin	Eläolith	Schmelzp. aus dem kristall. Gemenge	Schmelzp. des Glases
1	70	10	20	1130° 1190°	1130° 1170°
2	60	20	20	1140° 1150°	1100°
3	40	40	20	1090°	1050° 1070°
4	20	60	20	—	900° 930°

1. 70 Labrador, 10 Ägirin, 20 Eläolith.

Als Ausscheidungsprodukt treten auf Labrador, Magnetit, Eläolith und wenig Glas. Ägirin hat sich nicht ausgeschieden.

Labrador bildet entsprechend dem Mischungsverhältnisse das vorwiegende Ausscheidungsprodukt und enthält als Einschlüsse Magnetite; das Magneteisen ist überdies über die ganze Fläche verstreut und zeigt eine sehr schöne Ausbildung, indem die einzelnen Oktaeder die verschiedensten zierlichsten Skelette bilden. Der Eläolith ist wegen seiner geringen Lichtbrechung nicht sofort zu bemerken; er bildet einen großen Teil der Grundmasse und ist in sich wenig abhebenden, gerade auslöschende Tafeln ausgebildet, welche eine schwach gelbliche Färbung zeigen, wie solche auch LÉNARČIČ¹ beschreibt, der diese Färbung einem Eisengehalt zuschreibt. An einigen Stellen, wo der Eläolith zurücktritt, wird die Grundmasse von einem dunkelbraunen Glase gebildet.

Dieses braune Glas und das Magneteisen sind jedenfalls als die Zersetzungsprodukte des Ägirin zu betrachten, da er sich ja nicht gebildet hat; wir sehen, daß hier der Ägirin dasselbe Verhalten wie der Akmit zeigt, welcher sich auch immer in Magnetit und braunes Glas zersetzt hat, da auch der Schmelzpunkt des Ägirins unter dem Erstarrungspunkt des Glases liegt.

Die Ausscheidungsfolge ist Magnetit, Labrador, Eläolith, weil er die Grundmasse bildet, und Glas.

2. 60 Labrador, 20 Ägirin, 20 Eläolith.

Ausscheidungsprodukte sind Labrador, Eläolith, Magneteisen und Glas, wie beim vorigen Versuche, und außerdem Ägirin.

Die Ausbildung des Labrador ist dieselbe wie beim vorigen Versuche, nach der Längsachse entwickelte Kristalle, welche im Innern Magnetite enthalten. An den Labrador anschließend hat

¹ LÉNARČIČ, Dies. Centralblatt 1903. p. 727.

sich der Ägirin in den zierlichsten Nadelchen ausgebildet; ebenso umgeben diese Nadelchen häufig strahlenförmig die Magnetite und treten als zierliche Einschlüsse in den tafelförmigen, schwach lichtbrechenden, gelblichen Eläolithen auf. Diese Nadelchen treten auch oft in der Grundmasse selbst zu den mannigfaltigsten Gruppen zusammen. Sie haben eine grünliche Farbe, geringe Auslöschung und überhaupt das Aussehen der natürlichen Ägirine in den Phonolithen und Eläolithsyeniten. Das Magneteisen hat sich auch wieder sehr schön ausgebildet und die einzelnen Kristalle treten wieder zu den mannigfaltigsten Skeletten zusammen.

Glas ist sehr wenig vorhanden. Die Ausscheidungsfolge ist folgende: Magnetit, Labrador, Ägirin (weil er nicht im Labrador eingeschlossen ist, sondern ihn nur umgibt) hierauf Eläolith, da er sowohl Magnetit und Ägirin umschließt und überhaupt die Grundmasse bildet, und als letztes Erstarrungsprodukt Glas.

Es hat sich also hier der Pyroxen nach dem Feldspat ausgeschieden, während in anderen Fällen Augite sich immer früher bilden; dies dürfte außer mit dem niederen Schmelzpunkte teilweise damit zusammenhängen, daß die Kristallisationsfähigkeit der Natronaugite überhaupt eine geringere ist als die der Feldspate, was ja auch daraus ersichtlich, daß der Ägirin sich im ersten Versuche nicht gebildet hat; dieser Versuch zeigt aber, daß der Ägirin doch noch beständiger ist als Akmit, da sich dieser überhaupt nicht bildet, sondern immer Zersetzungsprodukte, Magnetit und Glas, ergibt.

3. 40 Labrador, 40 Ägirin, 20 Eläolith.

Der Hauptsache nach haben sich Magnetit und Ägirin gebildet, Labrador nur sehr wenig, aber in großen Kristallen. Er enthält wieder Magnetit als Einschluß, und die Ägirinnadelchen umschließen ihn ganz dicht. Eläolith ist keiner zu sehen. Wie gesagt, treten Magnetit und Ägirin als Hauptkomponenten auf und bilden eine scheinbar ganz verfilzte Grundmasse; Magnetit ist nämlich wieder in den verschiedensten Skeletten ausgebildet, und an diese Skelette sind nun die Ägirinnadelchen angeschossen und schließen sie vollkommen ein.

Ein lichtbraunes Glas hat sich gegenüber dem vorigen Versuche ziemlich reichlich gebildet, was daraus erklärlich ist, daß sich kein Eläolith ausgeschieden hat.

Die Ausscheidungsfolge ist dieselbe wie früher und zwar Magnetit, Labrador, Ägirin und Glas.

Bei diesem Versuche zeigt sich, daß, obwohl Labrador und Ägirin im selben Verhältnisse vorhanden sind, sich im Gegensatze zum Ägirin nur wenig Labrador gebildet hat. Obwohl sich Labrador früher ausgeschieden hat, scheint also das Kristal-

lisationsvermögen des Ägirin doch größer zu sein, als man nach dem früheren Verhalten annehmen könnte; nur liegt die Temperatur, bei welcher sich Ägirin bilden kann, unter der des Labrador. Hier also, wo der Schmelzpunkt des ganzen Magma geringer war als bei dem vorigen Versuche, trat allgemeine Zersetzung nicht ein und war Ägirinbildung möglich, und er konnte sich hier in größerer Menge ausscheiden. Nephelin hat sich hier nicht gebildet, sondern die restierenden Bestandteile sind zu Glas erstarrt.

4. 20 Labrador, 60 Ägirin, 20 Eläolith.

Dieser Versuch zeigt ein sehr interessantes Verhältnis. Es treten kristallisiert nur Magnetit und Ägirin auf; diese beiden Komponenten zeigen dieselbe Ausbildung wie in dem vorigen Versuche. Zum Unterschiede hat sich aber weder Nephelin noch Labrador gebildet, sondern als weiteres Ausscheidungsprodukt nur Glas. Wie so wurde also hier die Labradorausscheidung unterdrückt, da sich dieses Mineral in den anderen Versuchen vor dem Ägirin gebildet hat, und Labrador unter den Feldspäten das größte Kristallisationsvermögen zeigt? Es ist dies vielleicht dadurch erklärlich, daß eine Massenwirkung stattfand. Der Ägirin ist in größerer Menge vorhanden als in den anderen Versuchen und wirkte so auf das Labradormolekul ein; indem er diesem Kalk entzog, wurde aus dem Labrador ein Natronfeldspat (albitähnlich) und erhielt somit auch ein sehr geringes Kristallisationsvermögen, während jenes des kalkreicheren Ägirin in diesem Temperaturgebiet jedenfalls nicht gering ist, was dessen reichliche Ausscheidung zeigt. Nun dürfte aber nach der bedeutenden Bildung von Magnetit und Ägirin die Schmelze für weitere Ausscheidung schon zu viskos gewesen sein, denn die Mineralbildung hängt sehr von der Viskosität der Schmelze ab, und es kommen manche Mineralien überhaupt nur dann zur Ausbildung, wenn man Bestandteile zufügt (Mineralisatoren), welche die Viskosität verringern. Albit ist nun auch ein Mineral, welches zu seiner Bildung der Gegenwart der Mineralisatoren bedarf, und so würde es sich erklären, daß in diesem Falle der Natronfeldspat mit dem Eläolith in die Bildung eines NaCaAlSi-Glases eingegangen ist. Selbstverständlich ist dies nur eine hypothetische Erklärung; es ist vielleicht auch die Abkühlungsgeschwindigkeit heranzuziehen.

Diese Versuchsreihe zeigt uns vor allem das Verhalten des Ägirin, und wir haben dadurch Anhaltspunkte erhalten, Ägirin und Akmit in ihrem Verhalten im Schmelzflusse zu vergleichen. Wie schon frühere Versuche gezeigt und wir auch in der letzten Versuchsreihe wieder gesehen haben, scheidet sich der Akmit wegen seiner geringen Stabilität zumeist nicht als solcher aus, sondern er zersetzt sich und erstarrt zu Magnetit und einem gelben Glase. Auch Ägirin ist über seinem Schmelzpunkte nicht beständig, wie

z. B. der erste Versuch zeigt, wo er sich ebenfalls als Magnetit und Glas ausgeschieden hat. Auch bei den übrigen Versuchen ist Magnetit gebildet, es zeigt aber der Ägirin doch eine größere Beständigkeit, oder vielmehr ist seine Bildungstemperatur eine höhere, als die des Akmit; denn in dem zweiten Versuche, wo die Temperatur wegen der geringeren Menge von Feldspat keine so hohe mehr war, war infolge geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit die Zersetzung keine so große, und es konnte sich Ägirin bilden, es spielt also hier auch die Abkühlungsgeschwindigkeit eine Rolle, wie dies auch der vorletzte Versuch zeigt, wo Labrador und Ägirin im selben Verhältnisse sind, und sich der Ägirin im Übermaße ausgeschieden hat.

Es dürfte also bei entsprechender Temperatur das Kristallisationsvermögen dieses Augites auch kein so geringes sein. Dieses nicht geringe Kristallisationsvermögen von kalkreicherem Ägirin zeigt uns der letzte Versuch, indem sich hier nur Magnetit und Ägirin gebildet hat, während die Bildung von Labrador und Nephelin unterblieb, allerdings handelt es sich hier um einen kalkreichen Ägirin, also einen Natron-Kalk-Ägirin.

Aus dieser größeren Beständigkeit des Ägirin gegenüber der des Akmites findet auch zum Teil das viel häufigere Auftreten des Ägirin im Gegensatz zu dem des Akmit in den natürlichen Eruptivgesteinen eine Erklärung.

Was das Verhalten des Nephelin betrifft, so ist er immer das letzte Kristallisationsprodukt, was ja auch mit dem Versuche von B. VUKIĆ¹ übereinstimmt. Seine Ausbildung in kurzen Säulen und rektangulären Durchschnitten läßt sich nach DOELTER² darauf zurückführen, daß das Kristallisationsvermögen des Nephelins nicht sehr groß ist, und daß die Kristallisationsgeschwindigkeit in der Richtung der Hauptachse gering ist. Die späte Ausscheidung des Nephelins dürfte nach DOELTER auch damit zusammenhängen, daß das Nephelinmolekul ein sehr komplexes ist³ und sich der Erfahrung nach komplexere Mineralien später ausscheiden.

Bemerkenswert ist auch, daß die Nepheline hier nicht farblos sind, sondern eine gelbliche Färbung aufweisen, indem jedenfalls ein Teil des Eisengehaltes des Ägirin in den Nephelin übergegangen ist, ohne daß sich aber dessen physikalische Eigenschaften geändert haben, wie dies auch LENARČIĆ erwähnt.

Vergleichen wir noch die Schmelzpunkte, so sehen wir, daß die Schmelzpunkte des Gemenges wieder beinahe additiv sind; die der Gläser sind niedriger, aber die Erniedrigung ist keine bedeutende, und nur dort, wo $\frac{3}{5}$ der Schmelze von Ägirin gebildet

¹ VUKIĆ, Dies. Centralblatt 1904. No. 23, 24.

² DOELTER, Physik.-chem. Min. p. 107.

³ DOELTER, Physik.-chem. Min. p. 140.

werden, sinkt der Schmelzpunkt des Glases unter den der niedriger schmelzenden Komponente, wenn auch nur wenig.

Eutektische Mischungen.

Nun folgen noch einige Versuche und Berechnungen, welche ich über eutektische Gemenge zweier Komponenten angestellt habe, und zwar ging ich auf folgende Weise vor.

J. VOGT leitet¹ Gleichungen für das eutektische Gemenge und den eutektischen Punkt auf die Weise ab, indem er die Gleichungen der zwei Erstarrungslinien der beiden Komponenten aufstellt und dann ihre Schnittpunkte bestimmt. Und zwar berechnet er die Lage des eutektischen Punktes, indem er die VAN'T HOFF'Sche Formel anwendet. Die Koordinaten des eutektischen Punktes E (x_c , y_e) lassen sich dann aus den folgenden Gleichungen berechnen.

$$x_c = \left[0 \cdot 02 \cdot \frac{T_{1,2}}{R_b} \cdot \frac{100 + n_a(1 + \alpha_a)}{n_a(1 + \alpha_a)} - (T_b - T_a) \right] \cdot \frac{1}{0 \cdot 02 \cdot \frac{T_{b^2}}{R_b} \cdot \frac{100 + n_a(1 + \alpha_a)}{n_a(1 + \alpha_a)} + 0 \cdot 02 \cdot \frac{T_{a^2}}{R_a} \cdot \frac{100 + n_b(1 + \alpha_b)}{n_b(1 + \alpha_b)}}$$

$$y_e = - \left[0 \cdot 02 \cdot \frac{T_{b^2}}{R_b} \cdot \frac{100 + n_a(1 + \alpha_a)}{n_a(1 + \alpha_a)} - (T_b - T_a) \right] \cdot \frac{0 \cdot 02 \cdot \frac{T_{a^2}}{R_a} \cdot \frac{100 + n_b(1 + \alpha_b)}{n_b(1 + \alpha_b)}}{0 \cdot 02 \cdot \frac{T_{b^2}}{R_b} \cdot \frac{100 + n_a(1 + \alpha_a)}{n_a(1 + \alpha_a)} + 0 \cdot 02 \cdot \frac{T_{a^2}}{R_a} \cdot \frac{100 + n_b(1 + \alpha_b)}{n_b(1 + \alpha_b)}}$$

T, R, n, α bedeuten der Reihe nach den absoluten Schmelzpunkt, die latente Schmelzwärme, das einfachste Molekulargewicht und die elektrolytische Dissoziation der einzelnen Komponenten a und b, wobei a die Komponente mit dem niedrigeren Schmelzpunkte ist. x_c gibt dann das Mischungsverhältnis und y_e die Erniedrigung unter den niedrigeren Schmelzpunkt an.

Ich berechnete nun aus den obigen Gleichungen den eutektischen Punkt für die Komponenten Anorthit:Olivin und Anorthit:Fayalit und stellte Anorthit und reinen Mg-Olivin aus den chemischen Gemengen künstlich dar, während der Fayalit von Fayal, wie ich mich durch die qualitative Analyse überzeugte, ein reiner Eisenolivin war.

Die Werte für die Schmelzpunkte entnahm ich den Bestimmungen DOELTER'S, die Werte für die latenten Schmelzwärmen

¹ Die Silikatschmelzlösungen II. p. 129 u. ff. Christiania 1904.

den Angaben Vogt's¹, die Werte für die elektrolytische Dissoziation fielen weg, da sie Vogt vernachlässigt, indem er für die Silikate eine geringe Dissoziation annimmt, und glaubt, daß sie überall gleich sei². Ob die Vernachlässigung der Dissoziation berechtigt ist, ist sehr zweifelhaft, denn gerade die Wahrscheinlichkeit, daß das NERNST'sche Gesetz der Lösungserniedrigung auch bei Silikatschmelzen Geltung hat, spricht gegen eine solche Vernachlässigung und daher Berechnungen, bei welchen dies geschieht, eine konstante Fehlergrenze aufweisen müssen. Ebenso ist es fraglich, ob die Dissoziation überall gleich ist.

Auf diese Weise erhielt ich folgende Werte:

	eutekt. G.	Erniedr. unter T_a
a b Fayalit : Anorthit .	3 : 2	251°
a b Anorthit : Olivin .	2 : 1	257°

Da ich hier mit künstlichen und nicht mit natürlichen Mischungen arbeitete, so berechnete ich auch noch die Werte, indem ich für künstlichen Anorthit den Schmelzpunkt zu 1500° annahm, wobei sich für Fayalit: Anorthit eine berechnete Erniedrigung von 190° ergab und sich das Mischungsverhältnis auf 16:9 gegen 15:10 verschob.

Bezüglich künstlichen Olivins sind bisher die Schmelzpunkte zu unsicher um genaue Berechnungen ausführen zu können; bei Annahme von 1520° würde sich ein Schmelzpunkt von 1011° ergeben (statt wie früher 1013°) und es ist auch bei diesem Versuche, welcher mit künstlichen und mit natürlichen Mineralien ausgeführt wurde, das Resultat dasselbe.

Die Untersuchung der Schmelzen gab nun folgende Ergebnisse.

1. Fayalit: Anorthit.

Die Struktur hat an manchen Stellen Ähnlichkeit mit einer Eutektstruktur. Es hat sich aber wohl Anorthit ausgeschieden, Fayalit aber nur ganz wenig und in kleinen Körnchen; hingegen hat sich Magnetit in großer Menge gebildet und zwar sowohl vor dem Anorthit, als auch gleichzeitig.

Ich machte nun mit diesen beiden Komponenten noch einen Versuch in entgegengesetzten Verhältnissen, und zwar 3 Anorthit: 2 Fayalit, welcher insofern einen Unterschied zeigt, daß sich der Feldspat in rektangulären Kristallen abgeschieden hat, während er

¹ VOGT, Silikatschmelzen II.

² VOGT, Silikatschmelzen II. p. 136.

früher nur Nadelchen bildete. Der Fayalit hat sich wieder teilweise zersetzt, indem sich Magnetit und Glas bildete, es hat sich hier aber mehr Fayalit in kleinen Körnchen abgeschieden, welche sich vor dem Anorthit bildeten, da dieser sie als Einschlüsse enthält. Die Ausscheidung entspricht also nicht der Theorie, wenn das ausgerechnete Verhältnis dem eutektischen entsprechen soll, da sich hier der Anorthit, obwohl er dem eutektischen Verhältnis gegenüber im Übergewicht ist, erst nach dem Fayalit ausscheidet. An manchen Stellen findet sich scheinbar eine gleichzeitige Ausbildung von Fayalit und Anorthit. Was nun den Schmelzpunkt des eutektischen Gemenges betrifft, so müßte er 251° unter dem niedrigeren Schmelzpunkte liegen; es hätte also schon ein Schmelzen bei $1120^{\circ} - 251^{\circ}$ eintreten müssen, also bei einer Temperatur von 869° , wobei man natürlich immerhin eine gewisse Fehlergrenze berücksichtigen muß. Die rasch erstarrte Schmelze schmolz aber erst bei 1140° ; es zeigt sich also überhaupt keine Erniedrigung, was wohl auf das gebildete Magneteisen zurückzuführen sein dürfte.

2 Anorthit — 1 Olivin.

DOELTER¹ hat diesen Versuch ebenfalls gemacht, aber unter dem Mikroskope; das Resultat ist dasselbe wie meines. Es haben sich beide Komponenten ausgeschieden, Olivin als erster Bestandteil, dessen Ausscheidung auch noch etwas während der Anorthitbildung andauerte, dann aber eine bedeutende Feldspatbildung. Wir haben somit keine Eutektstruktur vor uns und auch das Ergebnis über den Schmelzpunkt entspricht nicht den theoretischen Verhältnissen. Nach der Berechnung sollte der Schmelzpunkt bei ca. 1013° liegen, während tatsächlich erst bei 1140° ein Schmelzen der rasch erstarrten Schmelze eintrat, was eine Erniedrigung von nur 30° ausmacht.

Für die nächsten Versuche ging ich von der Voraussetzung aus, daß bei einer Versuchsreihe über 2 Komponenten dasjenige Mischungsverhältnis dem eutektischen entsprechen müsse, welches den niedrigsten Schmelzpunkt habe. Ich wählte nun aus den Versuchsreihen Labrador:Olivin und Augit:Labrador, welche DOELTER unter dem Mikroskope ausgeführt hatte², die betreffenden Mischungen heraus und zwar 2 Labrador 1 Olivin und 1 Augit 5 Labrador, und wiederholte sie nochmals mit größeren Mengen im Fourquignonofen, bekam aber dasselbe Resultat wie DOELTER; also absolut keine Eutektstruktur.

Nun berechnete ich auch für die betreffenden Komponenten nach VOGT den eutektischen Punkt. Der Olivin von Ceylon ent-

¹ DOELTER, Die Silikatschmelzen III. p. 58. Wiener Akad. d. Wissenschaften. Bd. CXIV.

² DOELTER, Silikatschmelzen I. p. 39, 47.

spricht der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ und für den Labrador von Kiew berechnete ich die molekulare Zusammensetzung nach einer Analyse aus HINTZE¹. Es entspricht danach diesem Labrador die Formel Ab_2An_3 , während dem Augit von den Monti Rossi nach B. VUKITS² die Formel $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6 \cdot 7\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ entspricht.

Bei Labrador:Olivin ist nun das berechnete Verhältnis 67 : 32, und diesem steht, wie oben erwähnt, das tatsächlich erhaltene Verhältnis von $66\frac{2}{3}$: $33\frac{1}{3}$ gegenüber, also mit Berücksichtigung der Fehlergrenzen eine auffallend gute Übereinstimmung. Dies ist aber von den Schmelzpunkten nicht zu sagen: es steht der berechneten Erniedrigung von 260° eine tatsächliche von nur 85° gegenüber.

Weniger günstig fiel das Resultat bei „Augit zu Labrador“ aus. Es entspricht hier dem berechneten Gemenge von 50 : 50 ein tatsächliches Verhältnis von $17\frac{1}{3}$: $83\frac{2}{3}$ und einer berechneten Schmelzpunktserniedrigung von 293° eine tatsächliche von 85° ³, wahrscheinlich war hier die Dissoziation eine größere.

Auf dieselbe Weise berechnete ich noch für andere ausgeführte Reihen den eutektischen Punkt, um diese Werte mit den der tatsächlich erhaltenen niedrigst schmelzenden Gemenge zu vergleichen, ohne aber selbst die betreffenden Versuche noch einmal zu wiederholen. In den Beschreibungen der betreffenden Versuchsreihen wird aber niemals von einer vollkommen gleichzeitigen Ausscheidung gesprochen.

Von diesen Berechnungen stimmten einige mehr, manche weniger gut mit den Beobachtungen überein; dies bezieht sich aber nur auf die Mischungsverhältnisse (x_e). Bei den Schmelzpunkten waren immer, so wie ja auch oben, diese großen Differenzen. Daß die Berechnungen für die Mischungsverhältnisse auch nicht immer mit den Beobachtungen übereinstimmten, wird wohl auch in der Vernachlässigung der Dissoziation ihren Grund haben, da nach neueren Versuchen die Dissoziation nicht überall als gleich anzunehmen und überhaupt nicht so gering sein dürfte, um sie ohne weiteres zu vernachlässigen.

Ich glaube, daß man nach all dem sagen kann, daß man durch diese Berechnungen wohl oft dasjenige Mischungsverhältnis erhalten dürfte, welches für die betreffenden zwei Komponenten den niedrigsten Schmelzpunkt aufweist, daß aber dann die betreffende Schmelze wohl in den meisten Fällen keine Eutektstruktur aufweisen wird. Ein Hauptgrund liegt nach DOELTER⁴ darin, daß

¹ HINTZE, Handb. d. Min. p. 1530. No. CXVIII, CXIX.

² B. VUKITS, Dies. Centralblatt 1904. No. 24.

³ Diese Reihe zeigt überhaupt insofern eine Abweichung, als der eutektische Punkt in der Nähe der höher schmelzenden Komponente liegt.

⁴ DOELTER, Akademische Anzeigen. No. XXVII. K. k. Akad. d. W. Wien 1904.

die verschiedenen Mineralien verschiedenes Kristallisationsvermögen haben und sich so die Mineralien mit kleinem Kristallisationsvermögen erst spät abscheiden und dies sei auch der Grund, warum in der Natur und bei künstlichen Schmelzen eutektische Mischungen so selten sind; diese könnten sich nur bei annähernd gleichem Kristallisationsvermögen bilden.

Auch die bedeutende Unterkühlung bei Silikaten dürfte für die Ausscheidung sehr in Betracht kommen. Was nun die Schmelzpunktserniedrigung unter den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente betrifft, so sehen wir wohl, daß in den meisten Fällen eine solche eintritt, nie ist sie aber so bedeutend, wie sie der Rechnung entspräche und wie sie VOGT¹ auch tatsächlich erhalten hat. Diese Übereinstimmung kommt aber wahrscheinlich daher, daß VOGT² den Erstarrungspunkt bestimmt, ohne die Unterkühlung in Betracht zu ziehen, welche nach DOELTER³ oft ganz bedeutend ist (bis 150⁰!). VOGT schreibt selbst im Nachtrag zum zweiten Teil der Silikatschmelzen, daß die Unterkühlung eine größere Rolle spielen dürfte, als er angenommen habe⁴.

Durch Außerachtlassung dieser Tatsache kam aber ein scheinbar übereinstimmendes Resultat zustande, welches natürlich für die Anwendung der Formel für die Molekulargewichtsbestimmung sprach, während die obigen Resultate abermals zeigen, daß man die Berechnung nach der VAN'T HOFF'schen Formel doch auf die Silikatschmelzen zur Molekulargewichtsbestimmung, aus praktischen Berücksichtigungen wegen zu großer Fehler, nicht gut verwenden kann, und die wenn auch manchmal verhältnismäßig geringe Dissoziation nicht ohne weiteres vernachlässigen darf.

Es spielt bei Silikatschmelzen nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch eine Reihe anderer Faktoren eine Rolle als da sind, Löslichkeit, Kristallisationsvermögen, Kristallisationsgeschwindigkeit, Unterkühlung wohl auch Dissoziation, da auch diese oft bedeutender sein dürfte als VOGT annimmt, da das NERNST'sche Löslichkeitsgesetz sich scheinbar auch auf Silikatschmelzen übertragen läßt; ebenso ist es noch gar nicht sicher, ob den Silikaten tatsächlich die einfache Molekularformel entspricht; insbesondere sind weiters die Schmelzwärmebestimmungen noch nicht so verläßlich, als daß die Einführung ihrer Ergebnisse nicht mit großen Fehlerquellen verknüpft wäre.

Ebenfalls nicht außer acht zu lassen ist die Tatsache, daß

¹ VOGT, Silikatschmelzen II, p. 145.

² VOGT, Silikatschmelzen II, p. 9 u. ff.

³ DOELTER, Phys.-chem. Min. p. 136.

⁴ VOGT, Silikatschmelzen p. 194.

bei den natürlichen Eutekticis, wie DOELTER in seiner Physik.-chem. Mineralogie darlegt, noch andere Umstände obwalten, indem sie meist von solchen Mineralien (Quarz und Orthoklas) gebildet werden, die nur bei Gegenwart von Wasser und Mineralisatoren entstehen.

Rückblick.

Überblicken wir nun kurz das allgemeine Ergebnis dieser Studie, so sehen wir vor allem, daß diese Versuche eine Bestätigung dafür sind, daß man die Bedeutung der Wirksamkeit jener Faktoren, welche man als maßgebend für die Bildung der Mineralien aus dem Schmelzflusse erkannt hat, richtig erfaßt hat, da sich die Resultate immer nur durch die Wirksamkeit aller jener Faktoren erklären lassen. Es wäre natürlich müßig, mich hier über die einzelnen Faktoren im allgemeinen auszulassen, da ja DOELTER's „Physik.-chem. Mineralogie“ nicht nur eine erschöpfende Zusammenfassung der Resultate der in diesem Gebiete gemachten Versuche gibt, sondern auch die Wirksamkeit der einzelnen Faktoren eingehend theoretisch behandelt.

Ich will also hier in der Zusammenfassung nur jene Fälle erwähnen, wo wir ganz besonders einen Einfluß des einen oder des anderen Faktors sahen.

Durch Beizehung einer dritten Komponente gestalten sich die Verhältnisse wohl schwieriger, wie wir dies in der ersten Versuchsreihe sehen, wo durch Beigabe von Olivin ganz andere Resultate erzielt wurden, als in den Versuchen, die nur mit den beiden Komponenten Anorthit-Hedenbergit angestellt wurden. Um den Einfluß einer dritten Komponente zu beurteilen, wird es notwendig sein, durch Versuche festzustellen, inwieweit das NERNST'sche Gesetz, daß durch Beigabe einer Verbindung mit einem gemeinsamen Ion die Löslichkeit verringert und daher auch der Schmelzpunkt erhöht wird, auch für Silikatschmelzen zutrifft; da man dadurch einen Einblick erlangen wird, wie weit die Silikatschmelzen dissoziiert sind.

Diese Versuchsreihe zeigt uns überdies sehr typisch, wie die Ausbildung ein und desselben Minerals (Anorthit) von der inneren Reibung der Schmelze abhängig ist.

Die zweite Versuchsreihe zeigt uns, wie in den dissoziierten Silikatschmelzen chemische Umsetzungen vor sich gehen, indem sich durch Umsetzungen jedenfalls zwischen Akmit und Leucit ein Feldspat bildete. Auch die verhältnismäßig leichte Löslichkeit des Leucit sowie sein geringes Kristallisationsvermögen, hingegen seine nicht geringe Kristallisationsgeschwindigkeit zeigt uns diese Reihe.

Die nächste Reihe ist besonders dadurch interessant, daß sie uns einigen Aufschluß darüber zu geben scheint, weshalb das

Auftreten des Ägirin in der Natur ein so ungleich häufigeres ist als das des Akmit; denn obwohl die beiden Mineralien auch im Schmelzflusse große Ähnlichkeit miteinander haben (besonders ist die leichte Zersetzbarkeit zu erwähnen), so ist doch Ägirin beständiger, er ist auch schwerer löslich als Akmit und kommt so tatsächlich zur Ausscheidung und zeigt dann dieselben Bildungsformen wie in den natürlichen Gesteinen. Entgegen den übrigen Augiten bildet der Ägirin sich aber erst nach dem Feldspate (mit Ausnahme des letzten Versuches, wo die Feldspatbildung unterblieb), was zum Teil durch den niedrigen Schmelzpunkt und das geringere Kristallisationsvermögen des Ägirin gegenüber dem Feldspate zu erklären gesucht wurde; um das Ausbleiben der Feldspatausscheidung im letzten Versuche zu erklären, wurde eine Umwandlung des Labrador in einen Na-reichen Feldspat angenommen, indem der Ägirin Ca an sich zog.

Über den Einfluß, welchen eine dritte Komponente auf den Schmelzpunkt ausübt, einen Schluß zu ziehen, steht mir meiner Meinung nach eine Äußerung nicht zu, da mein Material noch nicht ausgiebig genug ist. Im allgemeinen sind die Schmelzpunkte der kristallinen Gemenge zumeist eher additiv, während die Gläser diesen gegenüber eine Erniedrigung aufweisen, aber nicht immer unter den Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden Komponente.

Die Versuche und Berechnungen, die ich über die Lage des eutektischen Punktes anstellte, ergaben, daß man durch jene Formel, welche uns die Abszisse des eutektischen Punktes angibt, wohl in manchen Fällen jene Mischung berechnen kann, welche den niedrigsten Schmelzpunkt aufweist, eine Eutektstruktur; die Folge gleichzeitiger Ausscheidung wird aber in den meisten Fällen nicht erhalten. Nicht anwenden lassen dürfte sich zumeist aus praktischen Gründen zur Molekulargewichtsbestimmung jene Formel, welche die Ordinate ergibt, also die Schmelzpunktserniedrigung, da hier Resultat und Beobachtung gar nicht übereinstimmen, denn es sollte theoretisch eine bedeutend größere Erniedrigung eintreten; daß bei Vogt aber Beobachtung und Berechnung übereinstimmen, kommt wohl daher, daß er die Unterkühlung, die nach DOELTER'S Versuchen ein bedeutender Faktor ist, und die Dissoziation nicht berücksichtigt und auf diese Weise nicht den richtigen Erstarrungspunkt, sondern einen viel zu niedrigen Schmelzpunkt erhält. Bringt man bei den Beispielen Vogt's die Unterkühlung in Abrechnung, so stimmt dann ebenfalls Berechnung und Beobachtung nicht überein.

Dies zeigt uns also abermals, daß man vorläufig aus der VAN'T HOFF'schen Formel wegen der Fehlerquellen die Silikatmoleküle zumeist noch nicht berechnen kann, und daß die Dissoziation berücksichtigt werden muß. Die Bestimmung des wirklichen Er-

starrungspunktes ist eine sehr schwierige. Notwendig ist unbedingt auch eine erneute genaue Bestimmung der Schmelzwärmen. Nichtsdestoweniger ist, da man nun einen großen Teil der maßgebenden Faktoren kennt, eine Zeit gekommen, wo man eifrig daran geht, die Wirksamkeit der einzelnen Faktoren im Detail zu studieren und man vor allem Schmelzpunkte und Erstarrungskurven untersucht, um mit Hilfe der Gesetze der physikalischen Chemie angepaßt auf Silikatschmelzen mathematische Ausdrücke für die Veränderung zu erhalten, welche durch eine Beimengung auf den Schmelz- und Erstarrungspunkt der ursprünglichen Komponente hervorgerufen wird; das Experiment wird aber auch hier noch immer eine Hauptrolle spielen, da es ja als immerwährende Kontrolle herangezogen werden muß.