Experimentelle Untersuchungen an einigen Metasilikaten.

Von

Dr. Gustav Zinke.

Mit 4 Textfiguren.

Einer Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Hofrat Prof. C. DOELTER's, verdanke ich das Entstehen vorliegender Arbeit, die ein Beitrag sein soll zu der sich alljährlich mehrenden Literatur über künstliche Darstellung von Mineralien. (Diese Arbeit wurde in den Jahren 1908 und 1909 ausgeführt.)

Versuchsweise.

Das Material der Versuche bildeten teils Reagentien, teils natürliche Mineralien (Siderit, Fluorit). Zur Verwendung kamen die Silikate $MgSiO_3$, dargestellt aus $MgCO_3$ und SiO₂ (entwässertem Kieselsäurehydrat), ferner:

> $Ca Si O_3$ aus $Ca C O_3$ und $Si O_2$, Fe Si O₃ aus kristallisiertem gepulvertem Siderit und Si O₂, Mn Si O₃ aus Mn C O₃ und Si O₂.

Ferner wurde chemisch reines Bi, MgF_2 , $MgCl_2$ und als CaF_2 natürlicher Fluorit verwendet. Sämtliche Angaben beziehen sich auf Molekularprozente.

Die sorgfältigst gemischten Pulver wurden in Rosé'schen oder Magnesittiegeln im Fourquienon'schen Ofen mit Anwendung zweier Wasserstrahlgebläse in Schmelzfluß übergeführt. Einige Versuche wurden in einer Glasfabrik der Firma STIMPFL in Schneegattern bei Steindorf, Ober-Österreich, in eigens dazu verfertigten Tiegeln von etwa 1 dm Höhe und Breite angestellt. Es mußte in der Ofenwand eine Öffnung derart angebracht werden, daß man zwei dieser Tiegel zwischen zwei große Glashafen hineinstellen konnte. Dortselbst wurden sie durch 5 Stunden belassen, wovon 1 bis 1¹/₂ Stunden auf die Abkühlungszeit entfiel. Der Ofen der Fabrik wurde mit Kohlenoxydgas, das in Generatoren erzeugt worden war und noch vor Eintritt in den Ofen mit heißer Luft gemischt wurde, geheizt. Leider war es mir nicht möglich, die Versuche durch Verschieben der Tiegel derart zu regulieren, wie es Morozewicz¹ beschreibt.

Obzwar ich mir der Wichtigkeit einer quantitativen chemischen Analyse der erhaltenen Kristalle bewußt bin, mußte ich doch von derselben absehen, da die einzelnen Individuen so mikroskopisch klein waren, daß ein homogenes Produkt durch Auslesen nicht zu erhalten war. Ich beschränke mich also in vorliegender Arbeit hauptsächlich auf die Ermittlung der optischen Eigenschaften, soweit es das Material zuließ, ferner auf die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte. Endlich will ich über die Kristallisationsgeschwindigkeit, das Kristallisationsvermögen, die Viskosität, Dissoziation, Differentiation dieser Metasilikate einiges mitteilen.

Es wurden folgende Versuchsreihen ausgeführt:

I. $\operatorname{MgSiO}_3 + \operatorname{FeSiO}_3$,

- II. $\operatorname{MgSiO}_{3} + \operatorname{CaSiO}_{3}$,
- III. $\operatorname{Mg}\operatorname{Si}O_3 + \operatorname{Mn}\operatorname{Si}O_3$,
- IV. $\operatorname{MgSiO}_3 + \operatorname{CaMgSi}_2O_6$,
 - V. $\operatorname{MgSiO}_3 + \operatorname{CaFeSi}_2 \operatorname{O}_6$,

VI. $Mg SiO_3 + Kristallisatoren (Bi, Mg F_2, Mg Cl_2, Ca F_2).$

¹ MOROZEWICZ, Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Mineralien im Magma. TSCHERM. Min.-petr. Mitt. 18. H. 1 u. 2/3. p. 15.

$\operatorname{MgSIO}_3 + \operatorname{FeSIO}_3.$			
Mengenverhältnis in Molekularprozenten		Abkühlungsdauer	
$MgSiO_3$	${ m FeSiO_3}$		
87,27	12,73	ca. 1 Stunde	
87,27	12,73	ca. 7 Stunden	
87,27	12,73	ca. 34 Stunden	
75,28	24,72	ca. 1 Stunde	
75,28	24,72	ca. 5 Stunden	
75,28	24,72		
	Mg S Mengenv in Molekuli Mg Si O ₃ 87,27 87,27 87,27 87,27 75,28 75,28 75,28 75,28	Mg Si O_3 Fe Si O_3 Mengenverhältnis Molekularprozenten Mg Si O_3 Fe Si O_3 87,27 12,73 87,27 12,73 87,27 12,73 75,28 24,72 75,28 24,72 75,28 24,72 75,28 24,72	

I. Versuchsreihe. Mg Si O_2 + Fe Si O_3 .

Die Mischungen von $Mg Si O_3$ und Fe Si O_3 ergaben ein kristallines Gemenge, dessen einzelne Mineralkörnchen auf optischem Wege nicht zu bestimmen waren. Auch Mikrolithen wurden beobachtet, die in einer glasigen Grundmasse wirr durcheinander lagen.

In den Versuchen I., II. und III. ist neben dem rhombischen Pyroxen auch noch die monokline, polysynthetisch verzwillingte Form, der Klinoenstatit zur Entwicklung gekommen.

Der rhombische Pyroxen zeigt Spaltbarkeit parallel und senkrecht zur Längsrichtung. Die Kristalle zeigen zumeist gerade Auslöschung mit γ' in der Längsrichtung, ferner sind sie optisch zweiachsig; wie ich aus Schliffen, welche nahezu senkrecht auf eine optische Achse getroffen waren, sehen konnte, ist der optische Charakter meist positiv; an einigen Individuen beobachtete ich negativen optischen Charakter. Es scheinen sich mithin zweierlei rhombische Pyroxene ausgeschieden zu haben, Enstatit mit keinem oder nur geringem Eisengehalt und positivem optischem Charakter und Zwischenglieder der Reihe Enstatit-Hypersthen mit mehr als 10°/₀ FeO, was den negativen Charakter bedingt. Die schwache, kaum merkliche Krümmung der Hyperbel läßt den Schluß auf einen großen Winkel der optischen Achsen zu, wie er für die rhombischen Pyroxene charakteristisch ist.

Im folgenden fasse ich in Kürze alles zusammen, was über die monokline polysynthetisch verzwillingte Form des $Mg Si O_3$ und Fe Si O₃ bisher bekannt wurde. Beobachtet wurde das Mineral in künstlichen Schmelzen, Meteoriten (Chondriten), einigen Diabasen sowie olivinfreien Basalten.

Die Bezeichnungsweise ist bisher noch keine einheitliche; es wurden ihm beinahe ebensoviele Namen beigelegt als sich Forscher damit beschäftigt haben. Die französischen Mineralsynthetiker bezeichneten es als "Pyroxén magnésien", Magnesiapyroxen —, Cohen schlägt den Namen "Magnesiumdiopsid" vor, Vogt nennt es "Mono- oder asymmetrische MgSiO₃-Varietät", WAHL schlägt den Namen "Klinoenstatit, Klinobronzit, Klinohypersthen" vor je nach dem Eisengehalt. ALLEN, WRIGHT und CLEMENT nennen es "monoklinen Pyroxen" und "Magnesiumpyroxen", auch β -MgSiO₃.

Im folgenden gebe ich die diesbezügliche Literatur an, ohne genauer auf dieselbe einzugehen.

EBELMEN, Ann. de phys. et chim. 1851. 33. 58.

- HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 1864. 49. 734 und Ann. chim. et phys. 1865. 4. 174.
- STAN. MEUNIER, Compt. rend. 1880. 90. 349.
- Fouqué und Michel-Lévy, Synth. des Minéraux et des Roches. Paris 1882. p. 108, 109.
- - Bull. soc. min. Paris 1881. 4. 280.
- - Synth. des Min. et des Roches. Paris 1882. p. 68-71.
- J. VOGT, Beiträge zur Kenntnis der Gesetze der Mineralbildung usw. I. H. 1892. p. 71-80.
- W. WAHL, Die Enstatitaugite. TSCHERM. Min.-petr. Mitt. 26. 1. u. 2. H. 1907. p. 100, 107 u. 108.
- ALLEN, WRIGHT und CLEMENT, Minerals of the Composition $MgSiO_3$; a case of Tetramorphism. of Amer. Journ. of Sc. 22. 1906.
- W. WAHL, Analogien zwischen Gliedern der Pyroxen- und Feldspatgruppen.
- ALLEN, WHITE, WRIGHT und LARSEN, Diopside and its Relations to Calcium and Magnesium metasilikates. Amer. Journ. of. Sc. 27. January 1909.
- G. SCHMIDT, Dies Jahrb. Beil.-Bd. XXVII. 604-641, Stuttgart 1909.

Meine Beobachtungen über dieses Mineral sind am Schluß dieser Versuchsreihe zusammengestellt.

Auch der IV., V. und VI. Versuch ergab durchwegs beide Mineralmodifikationen; mitunter schweben beide Kristallarten in idiomorpher Ausbildung in einer Glasmasse, und es hat den Anschein, als ob sie gleichzeitig entstanden wären. An einigen Querschnitten, deren Begrenzungselemente beim Senken und Heben des Mikroskoptubus keine Verschiebung zeigten und die mithin normal zur aufrechten Achse geführt waren, konnte der Prismenwinkel mit 87^o gemessen werden. An Flächen beobachtete ich (100), (010) sowie (110). Sowohl Längs- als Querschnitte zeigen gerade Auslöschung. Der optische Charakter der Hauptzone ist positiv. Die Kristalle erweisen sich als rhombisch und sind teils optisch positiv, teils negativ wie bei den vorigen Versuchen je nach dem Eisengehalt. Eine Dispersion der optischen Achsen konnte nicht wahrgenommen werden.

An einigen dieser rhombischen Pyroxene beobachtete ich eine Zonarstruktur, welche sich durch eine verschiedene Interferenzfarbe sowie durch schwächere Lichtbrechung des Kernes gegenüber der Hülle kenntlich machte. Beobachtet wurde diese Erscheinung mittels der BECKE'schen Lichtlinie, die sich beim Heben des Tubus gegen die stärker lichtbrechende Substanz verschiebt. Die optische Orientierung ist in beiden Teilen dieselbe. Es ist wohl anzunehmen, daß sich die schwerer schmelzbare magnesiareichere Komponente in den inneren Teilen abgeschieden hat. An einigen Mineralindividuen waren negative Kristalle -- Glaseinschlüsse begrenzt von Flächen, eine Folge der raschen Abkühlung - zu sehen; die Einschlüsse zeigten isotropes Verhalten. In manchen Teilen der Schmelze (Versuch V) erstarrte die Masse in unregelmäßigen Körnern, deren jedes von Sprüngen durchsetzt war. Jeder zusammengehörige Komplex wurde im parallelen polarisierten Licht unter Zuhilfenahme des Gipsblättchens leicht erkannt, da alle Teile als Ganzes infolge der gleichen Orientierung dieselbe Farbe zeigten. Die Auslöschungsrichtungen y' je zweier Individuen schließen miteinander einen Winkel von 25° ein.

Nur die Schmelze No. VI ergab größere Kristalle des Klinoenstatit, die eng verflochten sind mit dem rhombischen Pyroxen. Besondere Aufmerksamkeit verdient ein interessanter Fall. Es zeigt sich nämlich, daß ein rhombischer Pyroxen in bestimmter Orientierung zum Klinoenstatit steht. Es befindet sich letzterer zu ersterem in paralleler Verwachsung. In der 45°-Stellung verschwindet die Zwillingslamellierung des Klinoenstatit; die einzelnen Lamellen und auch der Enstatit zeigen dieselbe Interferenzfarbe.

Der rhombische Pyroxen ist nicht ganz senkrecht zur Mittellinie α geschnitten, der Austritt der Bisektrix fällt an den Rand des Gesichtsfeldes, ebenso der der einen optischen Achse. Die optische Achsenebene liegt parallel der Verwachsungsebene. Die Auslöschungsschiefe je zweier benachbarter Klinoenstatitlamellen beträgt $+ 29^{\circ}$ beziehungsweise $- 29^{\circ}$. Beide Lamellen zeigen im Konoskop den schiefen





Austritt einer Mittellinie als auch den einer optischen Achse; die optischen Achsenebenen weichen um $+29^{\circ}$ resp. -29° von der Zwillingsnaht z ab (Fig. 1).

Bei genügender Feinheit der Zwillingslamellen wäre es wohl möglich, daß sie in ihrer Gesamtheit das Achsenbild eines rhombischen Pyroxens zeigen, dessen Achsenebene parallel der Zwillingsnaht angeordnet wäre und wir hätten somit tatsächlich einen ähnlichen Fall wie beim Kalifeldspat vor uns; es wäre der rhombische Pyroxen ein submikroskopisches Gefüge vieler monokliner Individuen. Es ist bei vielen Zwillingsgebilden die Riefung kaum merkbar und das Ganze hat einen einheitlichen Charakter, zeigt gerade Auslöschung in bezug auf die Begrenzungselemente. Die Untersuchung im konvergenten polarisierten Licht ergibt ein ungestörtes Achsenbild.

Als Neubildung beobachtete ich säulenförmige Nadeln mit sehr geringer Lichtbrechung. Sie dürften wohl mit Tridymitkriställchen ident sein.

Zusammenfassung.

In den aus verschiedenen Verhältnissen von $Mg \operatorname{Si}O_3$ und Fe SiO₃ erhaltenen Aggregaten entstanden nicht durchwegs einheitliche, sondern teils eisenärmere, optisch positive, teils eisenreichere, optisch negative Kristalle von rhombischem Pyroxen.

Außerdem kam es noch zur Bildung einer monoklinen, stets polysynthetisch verzwillingten Form des Magnesiummetasilikates, die sich möglicherweise gleichzeitig mit Enstatit abscheidet. Sie dürfte, wie noch aus späteren Versuchen ersichtlich wird, wohl mit Sicherheit als reines MgSiO, anzusprechen sein. Ich fand das Mineral in der Reihe $Mg Si O_3 - Fe Si O_3$ in allen Versuchen, in der Reihe $Mg SiO_3 - Ca SiO_3$ in jenen Mischungen, die 68,41 Mol.- $^{0}/_{0}$ MgSiO₃ und mehr enthielten, ebenso war es vertreten in der Mischungsreihe Mg Si O₃ - Mn Si O₃, ferner bei dem Versuch IV der Diopsid-Enstatitreihe mit 44,78 Mol.-% CaSiO3, endlich traf ich es in allen Versuchen der letzten Reihe, die mit Mineralisatoren (Bi, MgF, MgCl, und CaF) ausgeführt worden waren, jedoch kam es nicht zur Entwicklung, als ich reines, im elektrischen Bogenlicht geschmolzenes MgSiO, der raschen Abkühlung unterzog.

Das Mineral wird von den Flächen (110), (100), (010), selten auch von (001) begrenzt; den Winkel des Grundprismas konnte ich an einigen Schnitten mit etwa 87-88° messen. Spaltrisse beobachtete ich parallel den Prismenflächen sowie senkrecht zu denselben. Der polysynthetische Zwillingsbau scheint für diese Form charakteristisch zu sein; die einzelnen Lamellen durchsetzen entweder den Kristall in seiner ganzen Länge oder sie keilen aus. An senkrecht zur Zwillingsnaht geführten Schnitten beobachtete ich eine Auslöschungsschiefe von 28-29°. In der 45°-Stellung verschwindet die Zwillingsnaht (im parallelen polarisierten Licht) und die Lamellen zeigen gleiche Helligkeit, eine Erscheinung, die MICHEL-LEVY an triklinen Feldspaten beobachtete und die er als "éclairement commun egal" bezeichnete. Das Mineral ist optisch zweiachsig mit großem Winkel der optischen Achsen, der optische Charakter desselben ist ebenso wie der der Hauptzone positiv; Dispersion ist nicht wahrnehmbar. Über die Ausscheidungsfolge des Klinoenstatit und Enstatit läßt sich mit Sicherheit nichts aussagen.

Versuch	Mengenverhältnis in Molekularprozenten		Abkühlungsdauer
	Mg Si O ₃	Ca Si O ₃	
I.	89,31	10,69	rasch gekühlt
II.	89,31	10,69	langsam gekühlt
III.	68,41	33,59	rasch gekühlt
IV.	68.41	33,59	langsam gekühlt
V.	68,41	33,59	Glasfabriksversuch
VI.	28,46	71,54	langsam gekühlt
VII.	28,46	71,54	Glasfabriksversuch
VIII.	9,35	90,65	langsam gekühlt
IX.	9,35	90,65	Glasfabriksversuch

II. Versuchsreihe.

MgSiO,	und	Ca Si O.	
--------	-----	----------	--

 $Mg SiO_3$ wurde in der bei der ersten Versuchsreihe angegebenen Weise dargestellt, CaSiO₃ aus chemisch reinem CaCO₃ und SiO₂.

Die beiden ersten Mischungen waren schwer in Schmelzfluß überzuführen; der Grund hierfür dürfte wohl in dem hohen Schmelzpunkt des $MgSiO_3$ zu suchen sein. Während in dem Produkt der ersten Schmelze nur Kristallitenbildung zu beobachten ist — es sind durchwegs Enstatitkriställchen ohne Spur von Klinoenstatiten —, sind in dem 2. Versuch beide Modifikationen des $MgSiO_3$, ferner Diopsid in Form unregelmäßiger Körner und endlich Mikrolithen mit negativem Charakter der Hauptzone, die Wollastonit sein dürften, zur Ausbildung gekommen. Enstatit und Klinoenstatit dürften sich gleichzeitig gebildet haben, Diopsid ist jedenfalls erst später aus der Schmelzlösung auskristallisiert, wie seine Ausbildungsweise vermuten läßt.

Die Mischungen von 68,41 Mol.- $^{0}/_{0}$ Mg Si O₃ und 33,59 Mol.- $^{0}/_{0}$ Ca Si O₃ konnten leicht schmelzflüssig erhalten werden.

III. Versuch. Die Diopside, die die Hauptmasse ausmachen, sind zumeist von büscheligem und garbenförmigem Aussehen, nur an einigen Stellen zeigen sie die ihnen sonst eigene Ausbildung. Ein beträchtlicher Teil derselben ist körnig erstarrt. - Ferner fand ich in dem aus diesem Schmelzprodukt angefertigten Schliffe ein nicht selten auftretendes Mineral mit kleinem Winkel der optischen Achsen und positivem optischem Charakter. Das Mineral dürfte wohl ident sein mit dem kürzlich von WAHL beschriebenen Pyroxen mit kleinem Winkel der optischen Achsen und niedrigem Kalkgehalt. Dasselbe Resultat ergab auch der V. Versuch, doch kam es bei dem III. Versuch noch zur Bildung von hexagonalem Kalksilikat, dessen optischer Charakter als positiv erkannt wurde. Bisweilen bemerkte man deutlich ein Öffnen der dunklen Balken im konoskopischen Bild bei einer Drehung des Objekttisches.

IV. Versuch. Mit einer mittleren Vergrößerung (REICHERT, Ok. II, Obj. 3) waren deutlich zwei Schichten im Dünnschliffe zu bemerken; in der Nähe des Tiegelbodens hatten sich regelmäßig begrenzte Diopside gebildet, die deutlich als solche an der Kristallform, den Spaltrissen, den lebhaften Interferenzfarben und dem konoskopischen Bild zu erkennen waren. Juxtapositionszwillinge wurden nicht selten beobachtet. — Ein kleiner Komplex ähnlicher, bedeutend kleinerer Kristalle derselben Art findet sich in den mittleren Partien des oberen Teiles des Schmelzproduktes, alles übrige ist erfüllt von einer feinkörnigen Masse.

Außer den Diopsiden bildeten sich noch langgestreckte Kristalle mit deutlicher Spaltbarkeit parallel der Längserstreckung und unregelmäßigen Sprüngen, die manchmal schaligen Charakter annehmen. Die Auslöschung ist eine schiefe. Pleochroismus ist nicht wahrnehmbar. An Schnitten mit der höchsten Interferenzfarbe, einem gelb, wurde die Auslöschungsschiefe zu etwa $25-26^{\circ}$ gemessen. Das Mineral zeigt ferner positiven optischen Charakter, großen Winkel und keine Dispersion der optischen Achsen; es dürfte mit Klinoenstatit ident sein.

Auch Enstatit ist in langen, säulenförmigen Kristallen idiomorph ausgebildet.

Die Mischungen von 28,46 Mol.- $^{0}/_{0}$ Mg Si O₃ kristallisierten als feinkörnige Masse.

Im VI. und VII. Versuch dieser Reihe kam mit Sicherheit Wollastonit zur Entwicklung, was um so mehr befremdet, als er bishernie in trockenen Schmelzen beobachtet wurde. Die Kristalle sind säulenförmig und zeigen eine zur Längserstreckung parallele Spaltbarkeit; sie sind gestreckt nach der Symmetrieachse b. Bei der orthoskopischen Untersuchung zeigen sie eine graue Interferenzfarbe, teils gerade, teils schiefe (durchschnittlich 31°) Auslöschung, was auf das monokline Kristallsystem hindeutet. Der optische Charakter des zweiachsigen Minerals ist negativ, der Charakter der Hauptzone ist positiv. Der Achsenwinkel 2 V wurde mittels des drehbaren Zeichentisches als ca. 44° gemessen. Die Ebene der optischen Achsen liegt quer zur Längserstreckung, also in der Symmetrieebene, da die Kristalle nach der b-Achse gestreckt sind. Dispersion der optischen Achsen ist schwach $\rho > v$ um die Mittellinie α . Wir haben es hier also sicher mit Wollastonit zu tun.

Das hexagonale Kalksilikat tritt in unregelmäßig begrenzten Körnern mit lebhaften Interferenzfarben auf; eine Auslöschungsschiefe konnte ich nirgends beobachten. Auf Schnitten, die parallel zur Endfläche geschnitten waren und bei einer vollen Umdrehung des Tisches völlig dunkel blieben, war ein Achsenkreuz zu sehen, das sich bei einigen Individuen um einen kleinen Betrag öffnete. Es könnte diese Eigenschaft auf ein optisch zweiachsiges Mineral schließen lassen, wie bereits Bourgeois und in neuester Zeit White und Wright meinten. Letztgenannte Forscher fanden auch eine Auslöschungsschiefe a : $\alpha = 2^{\circ}$ und reihen das Mineral dem monoklinen System ein. Das eben besprochene Mineral zeigt positiven optischen Charakter. Ferner wurde noch ein einachsiges, im übrigen Verhalten dem hexagonalen Kalksilikat ganz ähnliches, sich von demselben jedoch nur durch negativen optischen Charakter unterscheidendes Mineral und endlich Diopsid gefunden.

An den Rändern der beiden Schmelzen von der Zusammensetzung 9,35 Mol.-⁰/₀ MgSiO₃ und 90,65 Mol.-⁰/₀ CaSiO₃ bildete sich eine dünne Schichte lichtgrünen Glases. Die übrige Masse ist feinkristallin.

Bei der optischen Untersuchung stellte es sich heraus, daß es zur Bildung dreier Minerale kam. Diopside mit den ihnen eigenen optischen Eigenschaften, ferner Wollastonit $(2 V = ca. 40^{\circ}, negativer optischer Charakter, Achsenebene$ quer zur Längserstreckung) endlich das positive hexagonaleKalksilikat.

Zur Enstatitbildung scheint es nicht gekommen zu sein.

Zusammenfassung.

In den beiden Versuchen mit $83,31 \text{ Mol.-}^{0}/_{0} \text{ Mg Si }O_{3}$ und 10,69 Mol.- $^{0}/_{0}$ Ca Si O_{3} kam es zur Enstatit- und Klinoenstatitbildung, während aber im 1. Versuch das Ca Si O_{3} nirgends beobachtet wurde, schied es sich beim folgenden als Wollastonit aus — hierbei war wohl die Maximaltemperatur der Schmelze maßgebend —, auch Diopsid ist in Körnern vorhanden.

Die Mischungen aus $68,41 \text{ Mol.-0/}_0 \text{ MgSiO}_3 \text{ und } 33,59 \text{ Mol.-0/}_0$ Ca Si O₃ ergaben hauptsächlich Diopside zweier Generationen; es trat hier Kristallisationsdifferentiation ein in der Weise, daß an verschiedenen Orten der Schmelze ein und dasselbe Mineral beträchtliche Größenunterschiede aufweist, die wohl durch ungleichmäßige Abkühlung in den einzelnen Teilen der Schmelze erklärt werden können. Außerdem findet sich noch Enstatit und Klinoenstatit, ein Pyroxen mit kleinem Winkel der optischen Achsen und Wollastonit in dem Erstarrungsprodukt.

In allen weiteren Versuchen dieser Reihe fehlt der Klinoenstatit vollständig.

Aus der Schmelze von der Zusammensetzung $28,46 \text{ Mol.-}^{\circ}/_{0}$ Mg Si O₃ und 71,54 Mol.- $^{\circ}/_{0}$ Ca Si O₃ bildeten sich Wollastonit, hexagonales Kalksilikat und Diopsid. In einem Dünnschliff beobachtete ich ein dem hexagonalen Kalksilikat sonst optisch identes Mineral mit negativem optischem Charakter.

Wollastonit konnte bisher nie aus trockenen Schmelzen erhalten werden, sondern stets nur unter Beisein von Kristallisatoren. Möglicherweise wird die Schmelztemperatur dieser Mischung so weit herabgesetzt, daß sich Wollastonit, die bei niedrigerer Temperatur stabilere Form, abscheidet. Die optische Untersuchung ergab mit Sicherheit das Resultat, daß wir Wollastonit vor uns haben und daß derselbe aus Mischungen von CaSiO₃ mit MgSiO₃, aus trockenen Schmelzen, dargestellt werden kann.

Die Mischungen mit nur $9,35 \text{ Mol.-}^{0}/_{0} \text{ MgSiO}_{3}$ ergaben zumeist das hexagonale Kalksilikat und an einigen Stellen Wollastonit; die Enstatitsubstanz verband sich mit CaSiO₃ zu Diopsid.

Die Viskosität dieser Schmelzlösungen ist keine große, das Kristallisationsvermögen ist ziemlich groß.

Versuch	Mengenv in Molekul	erhältnis arprozenten	Abkühlungsdauer
	MgSiO_{3}	${\rm MnSiO}_3$	
I.	93,94	6,06	rasch abgekühlt
II.	93,94	6,06	langsam abgekühlt
III.	88,02	11,98	langsam abgekühlt

III. Versuchsreihe. Mg Si O_3 und Mn Si O_3 .

 $Mg Si O_3$ und $Mn Si O_3$ wurden aus den chemisch reinen Carbonaten und $Si O_2$ dargestellt. Die Mischungen waren leicht schmelzbar.

Die Dünnschliffe aller dieser Versuche enthalten das $Mg SiO_3$ in beiden Modifikationen; der Klinoenstatit tritt in allen jenen Fällen gegenüber dem rhombischen $Mg SiO_3$ zurück, die einer raschen Abkühlung unterzogen worden sind. Das $Mn SiO_3$ scheint, ohne eine Änderung der Kristallform hervorzurufen, vom $Mg SiO_3$ aufgenommen worden zu sein.

Nach Vogr¹ vermag der rhombische Pyroxen nur $0.5 \, {}^{0}/_{0} \, \text{Mn Si O}_{3}$ aufzunehmen, der monokline dagegen etwas mehr als $15 \, {}^{0}/_{0}$.

¹ J. H. VOGT, Die Silikatschmelzlösungen. I. p. 37 ff. Kristiania.

Beide Modifikationen dürften sich, nach der kristallographischen Ausbildungsweise zu schließen, gleichzeitig gebildet haben.

Beim II. Versuch ist die Bildung von Glasröhren in den langgestreckten Kristallen besonders häufig. Die Substanz, die die natürlich optisch isotropen Glasröhren umgibt, zeigt niedere Interferenzfarben und ist aufgebaut aus unzähligen Zwillingslamellen. Das Produkt



ist ein Klinoenstatit. (Siehe nebenstehende Fig. 2, die den Querschnitt durch einen solchen Kristall darstellt.) An den Längsschnitten bemerkt man eine Spaltbarkeit quer zur Längserstreckung, die mitunter schaligen Charakter annimmt. Von



besonderem Interesse ist eine Zwillingsbildung, die der an Staurolith so häufigen gleicht. Es tritt nämlich ein gerade auslöschender, einheitlich aussehender, optisch positiver Kristall mit einem zwillingslamellierten in Zwillingsstellung (Fig. 3). Die beiden Individuen schneiden einander unter einem Winkel von etwa 83°. Die genannte Bildung ist nun auf zweierlei Weise erklärbar. Entweder ist dies ein Zwillingskristall jener bereits oben beschriebenen monoklinen 9

N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1911. Bd. II.

 $Mg Si O_3$ -Varietät, wobei das eine Individuum gegen das andere um 90° gedreht ist. Es würde in diesem Falle die gerade auslöschende Fläche einer Fläche der Zone der b-Achse entsprechen, die keine Zwillingsriefung aufweisen würde. Das ganze Gebilde müßte dann als Zwilling aufgefaßt werden, dessen Einzelindividuen aus vielen Zwillingslamellen aufgebaut wären. — Es könnte aber noch als regelmäßige Verwachsung von Enstatit mit Klinoenstatit gedeutet werden. Welcher von beiden Fällen zutrifft, läßt sich nicht leicht entscheiden. Da jedoch beide Kristalle gleichen Habitus zeigen, ist der erstere Fall wahrscheinlicher. (Wäre dagegen letzteres der Fall, so würde damit wohl bewiesen, daß sich beide Modifikationen des $Mg Si O_3$ gleichzeitig aus dem Schmelzfluß abscheiden.)

Zusammenfassung.

Wie aus obigen Versuchen ersichtlich ist, scheidet sich aus Schmelzen mit einem Gehalt von $93,94 \text{ Mol.-}^{0}_{0} \text{ MgSiO}_{3}$ und $6,06 \text{ Mol.-}^{0}_{0} \text{ MnSiO}_{3}$, resp. $88,02 \text{ Mol.-}^{0}_{0} \text{ MgSiO}_{3}$ und $11,98 \text{ MnSiO}_{3}$ sowohl Enstatit als auch Klinoenstatit aus, das trikline MnSiO₃ scheint von der MgSiO₃-Substanz ohne Form und optische Eigenschaften zu ändern aufgenommen worden zu sein.

Über die Ausscheidungsfolge läßt sich nichts Sicheres sagen; bei langsamer Abkühlung überwiegt der Klinoenstatit in dem Schmelzprodukt.

Versuch	Mengenverhältnis in Molekularprozenten		Abkühlungsdauer
	Ca Si O ₃	${ m MgSiO_3}$	
I.	55,46	44,54	1 Stunde
II.	50,12	49,88	6 Stunden
III.	44,78	55,22	1 Stunde
IV.	44,78	55,22	6 Stunden
V.	39,27	60,73	5 Stunden
VI.	34,01	65,99	1 Stunde
VII.	30,99	69,01	36 Stunden
VIII.	28,49	71,51	8 Stunden

IV. Versuchsreihe. Ca Mg Si₂ O_6 und Mg Si O_3

Die dem Diopsid entsprechende Mischung ergab typische Diopsidkristalle. An Querschnitten maß ich im Mikroskop den Prismenwinkel als ca. 86°. Die dimetrischen Schnitte nach (010) mit Spaltrissen parallel der Längsrichtung zeigten die lebhaften Interferenzfarben, die auch in dünnen Schliffen für Diopsid charakteristisch sind, und bei der konoskopischen Untersuchung den Austritt der optischen Normalen. Der Winkel der optischen Achsen 2V beträgt ca. 60° Dispersion $\varrho > v$ um die Mittellinie γ . Die Schwingungsrichtung γ liegt im spitzen Winkel der 010-Fläche.

Beim zweiten Versuche entstanden bereits makroskopische, trübe Kristalle, die nur leicht aneinanderliegen.

Die längssäulenförmigen Kristalle zeigen Spaltbarkeit parallel der Längsrichtung, lebhafte Interferenzfarben, teils gerade Auslöschung auf den Flächen der Zone der b-Achse, teils schiefe Auslöschung (auf 010 c: $\gamma = 42^{\circ}$), sind optisch zweiachsig mit positivem Charakter der Doppelbrechung; die Ebene der optischen Achsen liegt in der Längsrichtung. Das Mineral ist demnach Diopsid.

Ferner fand ich an einigen Stellen ein Mineral mit niedrigen Interferenzfarben (grau), dessen Winkel der optischen Achsen klein ist. Der optische Charakter ist positiv. In einigen der späteren Versuche glückte es, mittels des drehbaren Zeichentisches den Achsenwinkel zu messen. Es dürfte dieses Mineral mit jenem Pyroxen mit kleinem Kalkgehalt übereinstimmen, den WAHL in seiner Arbeit über "Enstatitaugite"¹ beschreibt und den ich noch bei den meisten Versuchen dieser Reihe antraf.

Die beiden Versuche mit 44,78 Mol.- $^{0}/_{0}$ Ca Si O₃ ergaben teils Diopside, die als Juxtapositionszwillinge ausgebildet waren, teils Komplexe von parallel zueinander angeordneten Stengeln, die die Form des Diopsid nachahmen. Die Auslöschungsschiefe beträgt 43° für c: γ . Auch bei diesen Versuchen kam es nicht zur Enstatitbildung, dagegen findet sich hier wieder der Pyroxen mit dem kleinen Winkel der optischen Achsen. Ebene der optischen Achsen parallel zur Längserstreckung.

9*

¹ W. WAHL, TSCHERM. Min.-petr. Mitt. 26. 1. u. 2. H. 1907. "Enstatitaugite."

Im folgenden Versuche entstanden Kristalle der eben besprochenen Art, an denen der Achsenwinkel gemessen werden konnte; es ergab sich der Wert $31\frac{1}{2}^{0}$ für 2 E, woraus unter Zugrundelegung des mittleren Brechungsexponenten 2 V mit 20^o berechnet wurde.

Die Schmelze, bestehend aus 34,01 Mol.- ${}^{0}/_{0}$ CaSiO₃ und 65,99 Mol.- ${}^{0}/_{0}$ MgSiO₃ ergab weniger gut ausgebildete Diopside mit einer Auslöschungsschiefe von 39° c: γ . Dazwischen waren kleine unregelmäßige Enstatitkörnchen eingelagert.

Aus der Schmelze von der Zusammensetzung $30,99 \text{ Mol.-}^{0}_{0}$ Ca Si O₃ und 69,01 Mol.- $^{0}_{0}$ Mg Si O₃ schieden sich Diopsid, Klinoenstatit, durchwegs gerade auslöschender, daher rhombischer Pyroxen und endlich noch der Pyroxen mit kleinem Winkel der optischen Achsen aus. Der Diopsid findet sich in Form unregelmäßig begrenzter kleiner Körner, nur einige Individuen zeigen Kristallform. Die Auslöschungsschiefe auf Flächen mit den lebhaftesten Interferenzfarben beträgt 38°. Der optische Charakter des Minerals sowie der Hauptzone ist positiv. Der Achsenwinkel ergab für $2E = 95^{\circ}$, für $2V = 58^{\circ}$. Alle diese Werte entsprechen denen des gewöhnlichen Diopsids. Dispersion $\varrho > \nu$ um γ .

Klinoenstatit wurde sehr oft angetroffen; die Kristalle sind teils schlank säulenförmig, teils etwas gedrungener, die Zwillingslamellen durchsetzen mitunter nicht das ganze Gebilde, sondern keilen aus.

An einigen Stellen des Schliffes sind ferner Gruppen gerade auslöschender Enstatite mit durchwegs großem Achsenwinkel.

Endlich fand ich noch den Pyroxen mit kleinem Winkel der optischen Achsen, $2V = 18\frac{1}{2}^{0}$. Die Kristalle zeigen schiefe Auslöschung, sie beträgt c: γ ca. 32^{0} . Der Achsenwinkel scheint wechselnde Größen anzunehmen.

Bei dem letzten Versuche endlich kam es zu keiner eigentlichen Kristallbildung; die Masse ist schwammig, von vielen Hohlräumen erfüllt. Die Körner sind zweierlei Art: die einen zeigen gelbe, manchmal blaue und violette Interferenzfarben, die andern graue. Die ersteren entsprechen Diopsiden, die letzteren teils dem Enstatit, teils dem Pyroxen mit kleinem Winkel der optischen Achsen. Klinoenstatit hat sich nicht ausgeschieden. Bei dieser Reihe unternahm ich es auch, Schmelz- und Erstarrungspunktsbestimmungen mit Hilfe des von C. DOELTER konstruierten Kristallisationsmikroskopes für hohe Temperaturen auszuführen. Zur Verwendung kamen die mittleren Teile der erstarrten Produkte.

O, ist jener Punkt, bei dem der Schmelzvorgang beginnt, indem die Kanten und Ecken der Kristalle sich abrunden, O, jener Punkt, bei dem das Gesichtsfeld von einem Schleier überzogen erscheint, wobei die Viskosität der Schmelze schon so gering ist, daß sich die Flüssigkeit infolge von Kapillaritätserscheinungen über die Oberfläche des Quarzschälchens hin ausbreitet, O3 ist der erste Erstarrungspunkt; die früher durchscheinende Masse wird an einigen Stellen trüb und es bilden sich Kriställchen, endlich Θ_4 , wo alles erstarrt ist. Abgesehen davon, daß schon Schmelz- und Erstarrungspunkt nicht zusammenfallen und mithin immer eine Unterkühlung bemerkbar ist, ist noch ein Schmelz- und Erstarrungsintervall, gegeben durch die Punkte Θ_1 und Θ_2 , bezw. Θ_3 und Θ_4 vorhanden, das natürlich von der Viskosität der betreffenden Schmelze abhängt und mit zunehmender Viskosität zunimmt. Die Resultate der thermischen Untersuchungen will ich im folgenden angeben und dann in einer Kurve zusammenfassen.

44,78 Ca Si $O_3 + 55,22$ Mg Si O_3 .

- Θ_1 <u>1280</u>^o Ein Teil der Körner beginnt sich an den Kanten abzurunden. Durchsichtige Stellen als Zeichen des Schmelzens treten auf.
 - 1290 Es steigen Bläschen auf.
 - 1300 Weitere Verflüssigung.
 - 1332 Ein Teil der Körnchen ist vollkommen flüssig.
 - 1340 Die Schmelze breitet sich wie ein Schleier über das Gesichsfeld.
 - 1350 Einige Teile erscheinen noch kantig, es dürften dies die Enstatitkriställchen sein.
 - 1380 Ineinanderfließen der Randteile.
- Θ_2 1390 Alles flüssig.
- Θ_3 1265 Von einigen Zentren geht die Erstarrung aus.
 - 1240 Weitere Kristallbildung.
- Θ_4 1200 Die ganze Masse erscheint trüb und ist erstarrt.

Wie diese Untersuchung lehrt, kann von einer homogenen Erstarrung nicht die Rede sein, denn es sind sowohl bei der optischen als auch bei der thermischen Untersuchung deutlich zwei Komponenten aufzufinden. Die Schmelzpunkte derselben sind sehr verschieden. Es liegt der Schmelzpunkt der einen Substanz bei ca. 1300[°] (also niedriger als der des reinen Diopsid 1340[°]), der der schwerer schmelzbaren Komponente beträgt ca. 1400[°].

Der Schmelzpunkt liegt in diesem Falle bei 1280°, bei 1390° ist keine feste Phase mehr vorhanden. Der Punkt Θ_2 liegt um 110° höher als Θ_4 , ein Schmelzintervall, das wohl nur durch die große Verschiedenheit der Schmelzpunkte beider Komponenten sowie durch die Inhomogenität der Schmelze erklärlich wird.

44,78 Mol.- $^{\circ}/_{0}$ Ca Si O₃ + 55,22 Mol.- $^{\circ}/_{0}$ Mg Si O₃.

- $\Theta_1 \xrightarrow{1300^{\circ}}$ Plötzliche Abrundung einiger Kanten und zugleich Verschmelzen einiger Partien.
 - 1330 Schleierbildung ist zu beobachten.
- $\Theta_2 \ \underline{1340} \ \ \text{Einige K\"orner erscheinen noch milchweiß (noch nicht geschmolzen)} \\ \text{ in einer durchscheinenden, bereits flüssigen und von Gasblasen erfüllten Masse.}$
 - 1360 Keine weitere Änderung mehr.
- Θ_4 1260 wobei alles erstarrt ist.

Auch bei diesem Versuch kommt die Inhomogenität der Kristalle deutlich zum Ausdruck. Das Schmelzintervall beträgt in diesem Falle nur 40°. Der Schmelzbeginn liegt bei 1300°, der Punkt Θ_{α} bei 1340°.

 $39,27 \text{ Mol.-}^{\circ}/_{0} \text{ Ca Si O}_{3} + 60,73 \text{ Mol.-}^{\circ}/_{0} \text{ Mg Si O}_{3}$.

- Θ_1 1290° Tropfenbildung ist bemerkbar.
 - 1310 Die Verflüssigung nimmt zu.
 - 1330 Alles ist geschmolzen.
- Θ_2 1335 Die Tropfen fließen ineinander; es kommt zur Schleierbildung.
- Θ_3 1295 Beginn der Erstarrung. An einigen Stellen bilden sich Kriställchen.
 - 1290 Einzelne Teile sind noch flüssig.
 - 1280 Fortgesetzte Erstarrung.
- Θ_4 1235 Alles ist erstarrt.

Demnach haben wir hier ein Schmelzintervall von 45°; der erste Erstarrungspunkt liegt 5° über dem ersten Schmelzpunkt. Das Erstarrungsintervall liegt zwischen 1295° und 1235°.

134

34,01 Mol.- $^{\circ}/_{0}$ Ca Si O₃ + 65,99 Mol.- $^{\circ}/_{0}$ Mg Si O₃.

- Θ₁ <u>1310°</u> Die Körner umgeben sich an den Rändern mit lichten Höfen. Beginn des Schmelzens.
 - 1325 Abrundung der Kanten.
 - 1345 Einige Tropfen sind bereits entstanden, wogegen andere Körner noch kantig sind (Enstatit?!).
 - 1355 Beginn der Schleierbildung.
 - 1370 Enstatit beginnt zu schmelzen.
- Θ_2 1380 Alles ist schmelzflüssig.
 - 1350 Beginn der Trübung. Vielleicht erfolgt nur eine Abscheidung des Enstatit?!
- Θ_3 1310 In einzelnen Tropfen bilden sich Kriställchen (Diopsid).
- 1300 Fortgesetzte Kristallbildung.
- Θ_4 1285 Alles ist erstarrt.

Der Schmelzintervall ist somit gegeben durch die Punkte 1310[°] und 1355[°] resp. 1380[°]. Diopsid und Enstatit sind auch hier wieder durch ihre Schmelzpunkte charakterisiert.

28,49 Mol.-% Ca Si O₃ + 71,51 Mol.-% Mg Si O₃.

- 9, 1305° Die kleinen Körner sind zu Tropfen zusammengeschmolzen.
 - 1315 Weitere Verflüssigung.
 - 1325 Die Kanten der größeren Körner runden sich ab.
 - 1330 Weitere Verflüssigung.
- Θ₂ 1365 Ein Teil der Körner ist dünnflüssig geworden.
 - 1375 Ineinanderfließen der einzelnen Tropfen.
 - 1390 Schleierbildung. Auch der Enstatit ist bereits geschmolzen.
- $\Theta_3 = \frac{1340}{1325}$ Beginn des Erstarrens. Trübung der hellen Partien ist sichtbar. Alles ist erstarrt.

Das Schmelzintervall beträgt somit ca. 70°, zwischen 1305° resp. 1325° und 1375°, um vollkommene Dünnflüssigkeit aller Teile zu bewirken, ist noch eine Temperatursteigerung um etwa 15° nötig. Die Erstarrungspunkte liegen zwischen den Schmelzpunkten Θ_1 und Θ_2 oder es fällt Θ_1 mit Θ_4 zusammen und es ist somit keine Unterkühlung zu verzeichnen.

In dem beiliegenden Diagramm (Fig. 4) wurden auf der Abszissenachse die Mengenverhältnisse in Molekularprozenten, auf der Ordinatenachse die Temperaturen aufgetragen. Die Kurve Θ_1 gibt den Beginn des Schmelzens, Θ_2 die Temperatur an, bei der die jeweilige Probe vollkommen flüssig ist, Θ_3 und Θ_4 gibt den Beginn, bezw. das Ende der Erstarrung an. Der Temperatur ist die halbe Volumnentemperatur von 16^o zuaddiert. Θ_{2}' entspricht den Schmelzpunkten der im Überschuß befindlichen Komponenten.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, zeigen die Schmelzund Erstarrungskurven in dieser Reihe einen Knickpunkt bei 39,27 % CaSiO₃ und 60,73 % MgSiO₃ und man muß wohl annehmen, daß diese Mischung dem Eutektikum ziemlich nahe liegen müsse.





Ca Si O ₃ in Molekul	Mg Si O _s arprozenten	Schmelzpunkte des krist. Gemenges	Erstarrungspunkte
55,46	44,54	1325"	_
50,12	49,88	1280-1340° (1390°)	$1265 - 1200^{\circ}$
44,78	55,22	1300-1340	1305 - 1260
39,27	60,73	1290—1335	1295 - 1235
34,01	65,99	1310—1355 (1380°)	1345 - 1285
28,49	71,51	1325-1365	1340 - 1325

Das Schmelzintervall beträgt durchschnittlich nur etwa 45°, was übrigens wenig befremdet, wenn man überlegt, daß man es mit basischen Schmelzen von geringer Viskosität zu tun hat. Die Unterkühlung ist in den meisten Fällen auch keine große.

Diopsid steht zum Enstatit in dem Verhältnis der Isodimorphie¹, analog der Mischungsreihe des Magnesia- und Eisensulfates, indem die Endglieder, die kristallographische Verschiedenheit zeigen, homogene Mischkristalle geben und die vorherrschende Substanz der in geringerer Menge vorhandenen ihre Kristallform aufdrängt. Es besteht eine kleine Lücke in der Mischungsreihe. Nach Pöschl's Angaben entsprechen sowohl die spezifischen Gewichte als auch die Schmelzpunktkurven vollauf denen isodimorpher Substanzen. Ferner gibt Pöschl an, daß mit zunehmender MgSiO,-Substanz die Auslöschungsschiefe $c: \gamma$ anwachse.

v.	Ve	ersuc	hsre	eihe.	

Versuch	Mengenverhältnis in Molekularprozenten		Abkühlungsdauer	
	$Ca \operatorname{Fe} Si_2 O_6$	$MgSiO_3$		
I.	90,5	9,5	6 Stunden	
II.	84,68	15,32	5 Stunden	
			i.	

 $Ca Fe Si_{2} O_{6} + Mg Si O_{2}$.

Beide Mischungen konnten leicht in Schmelzfluß übergeführt werden, der dann als blasige, lavaartige Masse erstarrte.

Der Schliff zeigt unter dem Mikroskop deutlich pleochroitische Kristalle und Körner, schwebend in einer dunkelgrünen Glasbasis. Spaltrisse wurden nicht beobachtet. Das Mineral ist zweiachsig ungefähr mit dem Achsenwinkel des Hedenbergit, es ist optisch positiv, die optische Achsenebene liegt in der Längsrichtung. Dispersion ist $\varrho > v$ um γ . Das Mg SiO₃ fand ich in keinem Teile des Schliffes vor; vielleicht wurde es vom Hedenbergit aufgenommen und bildet mit ihm eine feinkörnige Masse, die im Schliffe zu beobachten ist, es kann aber auch zu einer Differentiation nach dem spezifischen

¹ Pöschl, Tscherm. Min.-petr. Mitt. 26. 5. u. 6. H. 1907. p. 453.

Gewicht gekommen sein und es könnte gerade in den Partien, die mir zwecks optischer Untersuchung zur Verfügung standen, der Enstatit fehlen. Wegen des schwammähnlichen Charakters des Erstarrungsproduktes war es unmöglich, einen Schliff anfertigen zu lassen, der die ganze Masse inbegriffen hätte.

Versuch	Mengenverhältnis in Molekularprozenten	Abkühlungsdauer
I .	${ m MgSiO_3}$	im Moissanofen rasch gekühlt
II.	90,17 MgSiO ₃ + 9,83 Bi (NH_4) Cl	rasch gekühlt
III.	90,17 Mg Si O_3 + 9,83 Bi $\int + (N H_4)_2 C O_3$	6 Stunden
IV.	$97,14 \text{ Mg Si O}_3 + 2,86 \text{ Mg F}_2$	
V.	$93,56 \text{ Mg Si O}_3 + 6,44 \text{ Mg F}_2$	
VI.	$95,68 \text{ Mg Si O}_3 + 4,32 \text{ Mg Cl}_2$	5 Stunden
VII.	$90,49 \text{ Mg Si}O_3 + 9,51 \text{ Mg Cl}_2$	6 Stunden
VIII.	83,47 Mg Si O ₃ + 16,26 Ca F ₂	1/2 Stunde
IX.	83,47 Mg Si $O_3 + 16,26$ Ca F_2	6 Stunden

VI. Versuchsreihe. MgSiO₈ mit Kristallisatoren.

Als Reagentien für obenstehende Mischungen kamen teils chemisch reine Substanzen (MgSiO₃ aus MgCO₃ und SiO₂, Bi, MgCl₂ und MgF₂), teils natürliche, feingepulverte Minerale (CaF₂ als Fluorit) zur Anwendung. Pulver II und III konnte ich nicht anders als Schmelze erhalten als durch Zusatz von (NH₄)Cl und (NH₄)₂CO₃, da Bi wahrscheinlich frühzeitig flüchtig wurde. — Unternommen wurden diese Versuche hauptsächlich um feststellen zu können, ob die Zugabe von Schmelzmitteln die Bildung von Enstatit oder aber von Klinoenstatit beeinflußte. Wie aus den folgenden Versuchen ersichtlich wird, sind für die Bildung dieser polymorphen Kristallarten die Kristallisatoren von wenig Bedeutung, denn es finden sich in fast allen Versuchen beide Modifikationen des MgSiO₃ nebeneinander vor.

I. Versuch. Ein feingepulvertes Gemenge von $MgCO_3$ und SiO_2 wurde in einen Kohletiegel gepreßt und im Moissanofen einer so hohen Temperatur ausgesetzt, daß die Schmelze sublimierte. Von dem Sublimationsprodukt, das opalartiges Aussehen besaß, ließ ich einen Schliff anfertigen. Mikroskopisch sieht man einige in allen Schnitten gerade auslöschende Enstatitkriställchen eingebettet in einer glasigen Masse. Klinoenstatit kam nicht zur Entwicklung.

II. und III. Versuch. In beiden Versuchen erkennt man sowohl Enstatit als auch Klinoenstatit. Die Enstatite zeigen niedere Interferenzfarben, grau; an einigen Schnitten senkrecht zur Längserstreckung, zur c-Achse, tritt die Mittellinie γ aus, im selben Schnitt liegt die Schwingungsrichtung der rascheren Welle, α' im stumpfen, γ' im spitzen Winkel. An Längsschnitten beobachtete ich γ' in der Längsrichtung, α' in der Querrichtung. Im Querschnitt ist also α' gleich dem α , das γ' gleich dem β und somit ist die optische Orientierung im Kristall unter Zugrundelegung der TSCHERMAK'schen Pyroxenaufstellung $c = \gamma$, $a = \beta$, $b = \alpha$; die Ebene der optischen Achsen liegt parallel 100.

Die Zwillingslamellen des Klinoenstatit durchsetzen den ganzen Kristall, mitunter keilen sie aus.

Bei Zusatz von 2,86 Mol.- ${}^{0}/_{0}$ und 6,44 Mol.- ${}^{0}/_{0}$ Mg F₂ zu Mg Si O₃ entstand hauptsächlich Enstatit, der auf optischem Wege wieder sicher als solcher bestimmt wurde. Wo die Enstatite in die glasige Masse hineinragen, sind sie ausgewachsen zu fächerförmigen Gebilden. — Nur ganz vereinzelt sind die polysynthetisch verzwillingten Klinoenstatite und dann nur mit großer Feinheit der Lamellen vorzufinden.

Dasselbe Resultat ergaben die beiden Versuche, bei denen ${\rm Mg\,Cl}_2$ als Flußmittel diente.

Interessante Ergebnisse brachten die beiden letzten Versuche, mit $MgSiO_3$ und CaF_2 . Als Schmelztiegel wurden feuerfeste Magnesittiegel verwendet.

Im Dünnschliff bemerkt man in beiden Fällen garbenförmige, eisblumenähnliche Gebilde. Bei der zweiten langsam abgekühlten Schmelze finden sie sich seltener; hier war die Beweglichkeit der Molekel infolge der geringen Viskosität noch so groß, daß sie zu Kristallen zusammenwuchsen, was bei rascher Abkühlung nicht der Fall sein kann; daher die Skelettbildungen. Aus dem Schmelzfluß kristallisierte Enstatit und Klinoenstatit, ferner der Pyroxen mit dem kleinen Winkel der optischen Achsen, sowie das hexagonale Kalksilikat. Es muß die Schmelze stark dissoziirt gewesen sein, da es zur Bildung so vieler neuer Formen gekommen ist. Merkwürdig ist, daß sich nicht Wollastonit, sondern das hexagonale Kalksilikat ausgeschieden hat; vielleicht ist dies hier als Überschreitungszustand anzusehen.

Zusammenfassung.

Wie obige Versuche erkennen lassen, spielen die Kristallisatoren in diesem Falle keine Rolle; sie bleiben ohne Einfluß auf die Bildung der einen oder anderen Form des $Mg Si O_3$, da wir immer beide Arten nebeneinander vorfinden. Außer Zweifel ist es, daß durch diese Reagentien (Fluoride und Chloride) der Schmelzpunkt des unter gewöhnlichen Umständen erst bei 1500° schmelzenden $MgSiO_3$ bedeutend herabgesetzt wurde. Die Menge der angewandten Mineralisatoren braucht bei diesen Versuchen keine große zu sein, 5 bis höchstens 10 °/₀ Zusatz genügt (in Gew.-°/₀) um das $MgSiO_3$ zum Schmelzen zu bringen.

Das rasch abgekühlte $Mg SiO_3$ ergab nur Enstatit, aus $Mg SiO_3$ mit einigen Prozenten Bi und $(NH_4)Cl$ und $(NH_4)_2CO_3$ bildete sich Enstatit und Klinoenstatit sowohl bei rascher als auch bei langsamer Abkühlung. Dasselbe gilt bei Zusatz von $Mg Cl_2$ und $Mg F_2$. Die Schmelze, bestehend aus 83,71 Mol.- ${}^0/_0$ Mg Si O₃ und 16,26 Mol.- ${}^0/_0$ Ca F₂ erstarrte als Enstatit, Klinoenstatit, ferner fand sich darin der Pyroxen mit dem kleinen Winkel der optischen Achsen und niedrigem Kalkgehalt und das hexagonale Kalksilikat, wo doch zu erwarten gewesen wäre, daß sich bei Anwesenheit des Mineralisators Wollastonit gebildet hätte.

Die Silikate, um die es sich in vorliegender Arbeit handelt, gehören zu jener Gruppe von Mineralien, die auch ohne Zusatz von Mineralisatoren aus ihrem Schmelzfluß leicht kristallisiert zu erhalten sind.

Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallisationsvermögen sind bei diesen Metasilikaten groß; nur wenig glasige Teile konnten in den Schliffen vorgefunden werden, vielmehr war alles erfüllt von mehr oder minder gut entwickelten Kristallen. Die Viskosität dieser Silikatschmelzlösungen war in den meisten Fällen eine sehr geringe, ja viele Schmelzen wurden so dünnflüssig, daß sie ohne Mühe mit einem Platindrahte gerührt werden konnten. Dementsprechend war auch das Schmelzintervall und das Gebiet der Unterkühlung bei der genauer untersuchten Reihe Ca $\mathrm{MgSi}_2\mathrm{O}_6$ + MgSiO_3 kein sehr großes.

Was die Dissoziation während des Schmelzflusses betrifft, so zeigte es sich, daß ziemlich häufig chemische Umsetzungen stattfanden, welche die Abscheidung neuer Minerale zur Folge hatten. Schon die erste Versuchsreihe $MgSiO_3 + FeSiO_3$ zeigt, daß sich aus der Schmelze nicht durchwegs gleichartige Kristalle bildeten, sondern solche, welche nur wenig oder kein Fe an sich rissen und solche, die mehr Fe enthielten; die optische Untersuchung ließ das erkennen. Vielleicht basiert die Bildung der zwei polymorphen Modifikationen des $MgSiO_3$ auf der Dissoziation der Schmelze, die bei zunehmender Temperatur eine größere wird. Von besonderem Interesse sind wohl die Experimente der II. und IV. Versuchsreihe. Mitunter entstanden aus zwei scheinbar doch ganz einfach zusammengesetzten chemischen Verbindungen drei und vier verschiedene Minerale.

Differentiationserscheinungen machten sich bei meinen Versuchen nicht in hohem Maße geltend. Nur in einigen Fällen konnte man deutlich Kristallisations-(Abkühlungs-) differentiation konstatieren, die sich durch verschiedene Ausbildung eines Minerals an verschiedenen Stellen, was Größe betrifft, kenntlich machte.

Magmatische Differentiation konnte ich zwar nicht direkt beobachten, doch könnte man sie in allen jenen Fällen vermuten, wo eine Substanz, die in beträchtlicher Menge zugeführt wurde, weder als solche noch auch als von der zweiten Substanz aufgenommen vorgefunden werden konnte. So fand ich z. B. in der 5. Reihe CaFeSi₂O₆ + MgSiO₃ nirgends Enstatit vor, auch konnte ich keine Änderung im optischen Verhalten des Hedenbergit feststellen. Es ist in diesem Fall denkbar, daß eine Differentiation nach dem spezifischen Gewicht stattgefunden habe und daß die Teile, die die eine Komponente enthielten, hier z. B. den Enstatit, bei der Anfertigung des Dünnschliffes verloren gingen. Die Ausscheidungsfolge ließ sich in meinen Versuchen nigends mit Sicherheit feststellen.

An dieser Stelle möge mir auch gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. C. DOELTER, sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit wie auch für die freundliche Hilfe und die vielen wertvollen Ratschläge, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Zu großem Dank bin ich auch Herrn Privatdozenten Dr. A. HIMMELBAUER, Herrn Privatdozenten Dr. E. DITTLER und Herrn Dr. K. HEROLD sowie Herrn Fabrikbesitzer STIMPFL verpflichtet.

Mineralog. Institut der k. k. Universität Wien 1911.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und</u> <u>Paläontologie</u>

Jahr/Year: 1911

Band/Volume: 1911_2

Autor(en)/Author(s): Zinke Gustav

Artikel/Article: Experimentelle Untersuchungen an einigen Metasilikaten. 117-142