

Die Erstarrungskurven einiger Silikat- schmelzen

von

Dr. Emil Dittler.

(Mit 2 Tafeln und 10 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1908.)

Vorliegende Arbeit, in welcher die Mischungen von Ägirin-Nephelin, Labrador-Nephelin und Labrador-Diopsid untersucht wurden, schließt sich an C. Doelter's Untersuchungen über die Schmelzkurven der Augit-Labradoritmischungen.¹

Seine Untersuchungen erstreckten sich auf natürliche Silikate. Prof. C. Doelter weist in jener Arbeit ausdrücklich darauf hin, daß die idealen Mischungen, wie wir sie künstlich herstellen und aus der Formel herausrechnen, in der Natur zu meist nicht rein existieren. Die reinsten natürlichen Plagioklase enthalten außer Na, Ca noch Spuren von K, Mg und Fe, welche Beimengungen den Schmelzpunkt beeinflussen müssen.

Um nun zu erfahren, inwieweit sich die bei natürlichen Silikaten gewonnenen Ergebnisse auch auf aus chemischen Mischungen hergestellte theoretische Silikate übertragen lassen, habe ich die vorliegende Arbeit unternommen.

R. Freis hat sich mit solchen künstlich hergestellten Silikaten beschäftigt und kam zu dem Resultate, daß solche Untersuchungen nur dann wirklichen Wert besitzen, wenn zum Vergleich auch natürliche Mineralien von möglichst der gleichen

¹ C. Doelter, Silikatschmelzen, IV, Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Ed. 115, Abt. I (1906).

Zusammensetzung herangezogen würden. Denn künstliche Mineralien können nicht immer unbedingt mit den in der Natur vorkommenden verglichen werden.¹ Der Grund liegt hauptsächlich in kleinen Differenzen der chemischen Zusammensetzung, andererseits auch in verschiedenen Eigenschaften des Kunstproduktes.²

Ich untersuchte daher mehrere Reihen natürlicher und künstlicher Mischungen und trachtete hierbei, jene Daten festzustellen, welche sich auf die Ausscheidungsfolge, auf die Dissoziation und mit ihr zusammenhängend die Differentiation, ferner die Schmelz- und Erstarrungspunkte und endlich das Eutektikum beziehen.

Um die Abkühlungsverhältnisse zu studieren, brachte ich an das Ende einer jeden Versuchsreihe eine Zusammenstellung der Zeittemperaturkurven.

Auch auf die Differentiationserscheinungen legte ich gemäß den Ausführungen von R. Freis ein besonderes Gewicht und stehen dieselben vielfach in Einklang mit seinen Ergebnissen.

Versuchsmethoden.

Die sorgfältigst gepulverten und gemischten natürlichen und künstlichen Gemenge wurden im Fouquignon-Ofen zum Schmelzfluß erhitzt, hierauf im schmelzflüssigen Zustand in den elektrischen Vertikalofen von Haereus übertragen und hier mittels eines geeichten Rhodium-Platinthermoelementes die Wärmetönung am Galvanometer bestimmt, indem von 30 zu 30 Sekunden die Temperatur abgelesen wurde. Diese Temperaturmessungen sind in den Zeittemperaturkurven niedergelegt. Verbunden mit dieser thermischen Methode³ wurde außer-

¹ R. Freis, Experimentaluntersuchungen über die Ausscheidungsfolge von Silikaten bei zwei und drei Komponenten. Jahrbuch für Mineral., Geol. und Pal., Beilage, Bd. XXIII (1906).

² C. Doelter, Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen, Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 115, Abt. I, Mai 1906.

³ C. Doelter, Die Silikatschmelzen, I, p. 30; — Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen, Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. in Wien, Bd. 115, Abt. I (1906). — J. H. L. Vogt, Silikatschmelzlösungen, II, p. 11 u. f.

dem die Prüfung auf die jeweilige Konsistenz der Schmelze, und zwar mit Hilfe eines Platinstabes; es ist dies notwendig, da in vielen Fällen wegen der langsamen Krystallisation die thermische Methode allein nicht ausreicht. Auf diese Weise wurde sowohl der Beginn des Schmelzprozesses, und zwar bei krystallinen Gemengen Δ_1 wie bei Gläsern T_1 , als auch der Beginn des Flüssigwerdens bei krystallinen Gemengen Δ_2 und bei Gläsern T_2 ermittelt. An den im Gasofen hoch erhitzten und in den elektrischen Ofen übertragenen Schmelzen wurde noch der Anfang und das Ende der Erstarrung T_3 und T_4 bestimmt, indem der Strom teilweise ausgeschaltet wurde.

Um die Schmelzpunkte der krystallinen Gemenge möglichst genau zu erhalten, führte ich zum Teil meine Versuche so aus, daß ich die aus dem Gasofen übertragenen Schmelzen einmal im elektrischen Ofen langsam zur Erstarrung brachte und hierauf die Schmelzpunkte Δ_1 und Δ_2 bestimmte, außerdem aber mit chemisch identen Mischungen im Fouquignon-Ofen Krystallisationsversuche ausführte und an diesen zur Krystallisation gebrachten Schmelzen abermals die beiden oben genannten Punkte kontrollierte; dabei ergab sich immer eine kleine Differenz insofern, als die zur Krystallisation gebrachten Gemenge noch etwas Glas enthielten, welches den Schmelzpunkt herabsetzte. Diese Erniedrigung betrug zumeist 20 bis 40° oder auch weniger.

Zur Kontrolle führte ich endlich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. C. Doelter unter dem Krystallisationsmikroskop eine Anzahl Versuche aus, die eine direkte Beobachtung der Krystallisationsvorgänge sowie des Schmelzens und Erstarrens gestatteten und besonders für die Ausscheidungsfolge von Wichtigkeit waren.

Um die Richtigkeit der Galvanometerablesungen zu prüfen, wurde der Schmelzpunkt des Goldes bestimmt. Bei 1060° floß der in einem Quarzschälchen befindliche Goldstaub zu einem Tropfen zusammen. Nach den Untersuchungen von Holborn (1901) beträgt der Schmelzpunkt 1063°. Die Differenz ist also -3° .

Diese Beobachtungen mittels der optischen Methode waren besonders für die Bestimmung des Punktes T_3 von Bedeutung,

weil derselbe mittels der thermischen Methode nur sehr schwer festzustellen ist. Im übrigen zeigten diese Kontrollversuche eine recht gute Übereinstimmung mit den nach der thermischen Methode für die Schmelz- und Erstarrungspunkte gewonnenen Zahlen.

Eine Anzahl von Fehlerquellen, welche C. Doelter in seiner Arbeit »Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen« eingehend bespricht, sind der Grund, weshalb es notwendig ist, neben der thermischen auch die optische Methode zu benutzen. Erst dann, wenn ein und dieselben Punkte, auf verschiedene Weise bestimmt, übereinstimmen, kann mit Sicherheit angenommen werden, daß dieselben richtig sind. Die wichtigsten dieser Fehlerquellen, welche bei meinen Versuchen in Betracht kamen und welche sich, der Natur der Silikatschmelzen entsprechend, leider nicht ganz vermeiden ließen, sind:

1. der Mangel des Rührens;
2. daß die Krystallisationsprodukte immer etwas Glas enthielten, daß die Abkühlung in verschiedenen Teilen der Schmelze verschieden erfolgte und daß die Krystallisation mehr oder weniger allmählich verläuft;
3. die zum Teil mehr oder weniger subjektive Auffassung des Eintretens des Schmelz- und Erstarrungsprozesses, welche jedoch durch die Versuche unter dem Krystallisationsmikroskop kompensiert wurde.

Die Schmelzen der verwendeten Silikatgemenge waren durchwegs sehr viskos, daher die geringe Schmelzgeschwindigkeit und als Folge davon eine oftmals minimale Wärmetönung, welche sich zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte nicht gut verwenden ließ. In den Zeittemperaturkurven treten z. B. Knickstellen auf, die, wie die Versuche unter dem Mikroskop lehrten, jedoch keineswegs immer mit den nach der optischen Methode gewonnenen identifiziert werden konnten, was insbesondere für den Ausscheidungszustand gilt, während das Ende der Erstarrung auch nach der thermischen Methode leicht ermittelt werden konnte.

I. Reihe.

Ägirin-Eläolith.

Von den verwendeten Mineralien stammte der Ägirin vom Lange Sund Fjord in Norwegen, Δ_1 — Δ_2 970 bis 1010°,¹ der Eläolith von Miass im Ilmengebirge, Ural, Δ_1 — Δ_2 1190 bis 1220°.²

Versuch	Mengenverhältnis		Krystallisationsprodukte				Glas	
	Ägirin	Eläolith	Schmelzpunkte		Erstarrungs- punkte		Schmelzpunkte	
			Δ_1	Δ_2	T_3	T_4	T_1	T_2
1	25	75	1010°	1085°	960°	910°	985°	1050°
2	30	70	1000	1065	950	825	980	1050
3	50	50	960	980	925	825	900	960
4	70	30	970	1010	930	810	915	980

Die Schlifflinien bestehen meist aus einem dunkelgrünen Glase, in dem zahlreiche grüne Nadelchen von Ägirin eingebettet liegen; teilweise sind dieselben radial entwickelt, wobei die Krystalllamellen um einen Punkt sitzen und sogenannte Sphärolithe bilden; dann kommen aber auch Gebilde vor, wo die Nadelchen einen axiolithischen Charakter aufweisen, indem sie sich um eine gabelige Linie ordnen. Aggregiert in kleinen Stengeln haben dieselben sehr das Aussehen der Ägirine in den Phonolithen. In Schliff 2 sind die Ägirinkryställchen zu meist aus einer Vereinigung zarter trichitischer Fasern entstanden, dazwischen sieht man Fe-reiche dunkle Schlieren, welche dem Schlifflinien ein fluidales Gepräge verleihen (Taf. II, Fig. 9). Entsprechend dem Mischungsverhältnis ist hier nur wenig Ägirin vorhanden und dann nur in sehr kleinen Kryställchen. Jedenfalls spielt auch die Temperatur, bei welcher

¹ Die Analyse des Ägirin ist nach C. Doelter, *Tschermak's Min. petr. Mitteil.*, N. F., I., 376: SiO₂ 51·74, Al₂O₃ 0·47, Fe₂O₃ 26·17, FeO 3·48, MnO 0·46, CaO 5·07, MgO 1·79, Na₂O 11·02, K₂O 0·34.

² Analyse von St. Tedeschi: SiO₂ 42·33, Al₂O₃ 34·39, CaO 0·47, MgO 0·45, K₂O 5·95, Na₂O 16·26, H₂O 0·92, Summe 100·77.

sich der Ägirin bildet, eine bedeutende Rolle. Schon M. Vučnik hat beobachtet, daß der niedere Schmelzpunkt des Ägirins bei der Ausscheidung verzögernd einwirkt.¹ In Versuch 3 umschließt der Ägirin an mehreren Stellen einen Kern von dunklerer Farbe, der zirka bei 40° auslöscht, während die Umrandung eine etwas geringere Auslöschungsschiefe besitzt. Dieser Kern ist ein Augit, in den sich ein Teil des Ägirins umwandelte; wahrscheinlich geschah dies unter Aufnahme von Al_2O_3 aus dem Nephelin. Fast in allen Schliffen finden wir kleine Magnetitoktaederchen, welche oftmals als Ansatzpunkte für die größeren Krystalle des Ägirin dienen. Sie sind aus dem Fe des Ägirins entstanden, welcher eisenärmer geworden ist. In Versuch 3 scheint die Fe-Abgabe des Ägirins geradezu die Ursache der geringen Bildung letzteren Minerals gewesen zu sein; gerade bei dieser Mischung hätte man erwarten können, daß sich Ägirin in größerer Menge bildete, da diese Mischung diejenige mit dem niedrigsten Schmelzpunkte und auch das Quantitätsverhältnis der beiden Komponenten ein gleiches ist. Nun besitzt gerade diese Schmelze viel Magnetit und freies Fe, dagegen nur sehr wenig Ägirin, das Fe-freie Molekül hat dann offenbar ein geringeres Krystallisationsvermögen.

Der Nephelin ist meist skelettartig entwickelt und gleicht in seiner Form sehr häufig hexagonalen Schneekryställchen. Diese Skelettbildung hängt wahrscheinlich mit seiner geringeren Krystallisationsgeschwindigkeit zusammen.²

Neben den Skeletten sind auch kurze Rechtecke $\parallel c$ in dem Schliffe vorhanden; die Lichtbrechung dieser Kryställchen ist äußerst schwach und sie zeigen daher fast kein Relief; an vielen Stellen sind die Prismenflächen des Nephelins durch restliche Teile der Schmelze stark korrodiert und zu Glas geworden.

In der Schmelzlösung hat Dissoziation stattgefunden. Dafür sprechen die Mineralien Magnetit und Augit, die sich neu gebildet haben. Daß in den Schmelzen außer der elektrolytischen Dissoziation in Ionen auch thermolytischer Zerfall

¹ M. Vučnik, Versuche über Ausscheidung aus Silikatschmelzen. Zentralbl. für Mineralogie (1906).

² C. Doelter, Phys. chem. Min. p. 107.

in Gruppen wie FeO , Fe_2O_3 und Al_2O_3 vorkommt, ist wahrscheinlich. Zwischen diesen Atomgruppen traten chemische Reaktionen ein, wobei die Affinität der SiO_2 zu den Basen eine Rolle spielte; denn nur durch solche Reaktionen ist das Auftreten neuer Verbindungen zu erklären.

Das erste Ausscheidungsprodukt ist immer das Magnet-eisen, ihm folgte, unabhängig von dem Mischungsverhältnisse, der Ägirin-Augit, respektive Ägirin, zum Schlusse der Nephelin und das Glas. Das Magneteisen bildete, da es sehr rasch fest wurde, Krystalskelette, die aus nach den drei Achsen zu aneinandergereihten Oktaederchen bestehen (Taf. I, Fig. 1), während der Ägirin durch seine Bildung vor dem Nephelin bewiesen hat, daß er, wenn auch in kleinen Krystallen, leicht auszukristallisieren vermag.

Die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben die in Fig. 1 veranschaulichten Resultate (Fig. 1).

Die Mischung 50 : 50 zeigt eine Erniedrigung unter den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente des Ägirins. Nach der Theorie wäre diese Mischung die eutektische; tatsächlich zeigt jedoch die Schmelze keine Eutektstruktur. Da Dissoziation stattgefunden hat, läßt sich, abgesehen vom verschiedenen Krystallisationsvermögen und der Unterkühlung das eutektische Schema auch nur in beschränktem Maße auf die beiden Silikate anwenden. Das größere Krystallisationsvermögen des Ägirins, respektive des sich aus ihm bildenden Augites bringt diesen eher zur Abscheidung und damit ist das Fehlen einer eutektischen Struktur bereits begründet. Vielmehr hat sich in den Versuchen 3 und 4 eine Differenzierung ergeben, insoferne sich der Nephelin mehr in der Nähe des oberen Tiegelrandes absetzte, während das Fe und die Ägirin-krystalle zu Boden sanken.

Die Schmelzpunkte der Gläser liegen nicht sonderlich tief unter denen der krystallinen Gemenge. Der größte Unterschied beträgt zirka 30 bis 35°.

Was die Erstarrungskurven betrifft, so ist namentlich die untere sehr von der Unterkühlung abhängig. Diese und daneben das bereits erwähnte Krystallisationsvermögen haben auch bewirkt, daß sich der Ägirin in jenen Versuchen zuerst

ausschied, bei welchen er im Verhältnis zur eutektischen Mischung in geringerer Menge vorhanden war, das ist in Versuch 1 und 3. Die untere Erstarrungskurve zeigt auch einen Verlauf, den man häufig bei im unterkühlten Stadium befindlichen Schmelzen beobachtet. Die Krystallisationswärme,

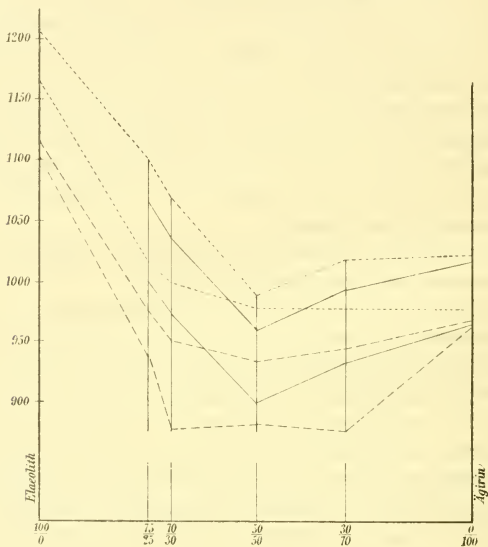


Fig. 1.

- Erweichungspunkte des Glases (T_1, T_2).
- - - Erstarrungspunkte (T_3, T_4).
- Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte (Δ_1, Δ_2).

die Silikate im Erstarrungszustand abgeben, beeinflusst sicherlich auch den Ausscheidungsprozeß ebenso, wie umgekehrt beim Schmelzen die Wärmemenge, welche absorbiert wird, für die Bestimmung der Schmelzpunkte maßgebend ist, insofern erst dann, wenn die Temperatur längere Zeit konstant bleibt, wirkliches Schmelzen eintritt.¹

² C. Doelter, Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen, Wien 1906.

Der Schmelzpunkt des Ägirins.

Der Schmelzpunkt des Ägirins von Brevig wurde unter dem Krystallisationsmikroskop bestimmt, indem das feinst zerriebene Pulver in einem Quarzschälchen bis zum Schmelzfluß erhitzt wurde. Es ließen sich hierbei folgende Resultate feststellen:

940° Die Masse ballt sich zusammen.

960° Einzelne Körnchen beginnen an den Kanten zu schmelzen.

980° Die am Rande gelegenen Teile der Masse schmelzen zusammen.

1000° Der größte Teil ist flüssig, starke Tropfenbildung.

1030° Alles geschmolzen, doch nicht dünnflüssig.

Es wurde hierauf bis 1100° erhitzt, ohne daß Dünneflüssigkeit eintrat; die Schmelze war auch bei dieser Temperatur noch so zäh, daß die äußere Form beibehalten wurde. Das Schmelzintervall ist demnach zwischen 960 bis 1030° gelegen, da bei 1030° keine krystallinen Teile mehr vorhanden waren.

Die Abkühlung ergab bei 1000° geringe Nadelbildung, während volle Erstarrung bei 940° erfolgte. Es ist also eine auffallende Übereinstimmung der Punkte Δ_1 und T_3 zu bemerken.

Zeittemperaturkurven.

(Fig. 2.)

Einen Beweis für das Auftreten einer erhöhten Temperatur im Ausscheidungszustand gibt uns die Kurve III der folgenden Tabelle. Die Kurven stellen die langsame Abkühlung geschmolzener Silikatmischungen dar und hatten den Zweck, Beginn und Ende der Erstarrung festzustellen.

Zweierlei Umstände schränken die Ergebnisse der Beobachtung ein, einmal, weil man in so kurzer Zeit keine homogene krystallinische Masse erzielen kann, und zweitens der Mangel des Rührens, daher die Schmelze im unterkühlten Stadium sich befindet. Man wird deshalb in solchen Schmelzen entweder Glas vorfinden oder bei Fe-haltigen Verbindungen, wie wir sie in diesem Falle vor uns haben, wird infolge der

schnellen Abkühlung eine Magnetitausscheidung eintreten. Beides wurde durch die mikroskopische Untersuchung festgestellt. Ferner ist das Aussehen der Erstarrungskurven von der Krystallisationsgeschwindigkeit abhängig und diese von der Viskosität, weshalb nur jene Silikate den theoretischen Gesetzen, welche von Roozeboom für die Lösungen aufgestellt wurden, folgen werden, die eine bedeutende Krystallisationsgeschwindigkeit besitzen.¹

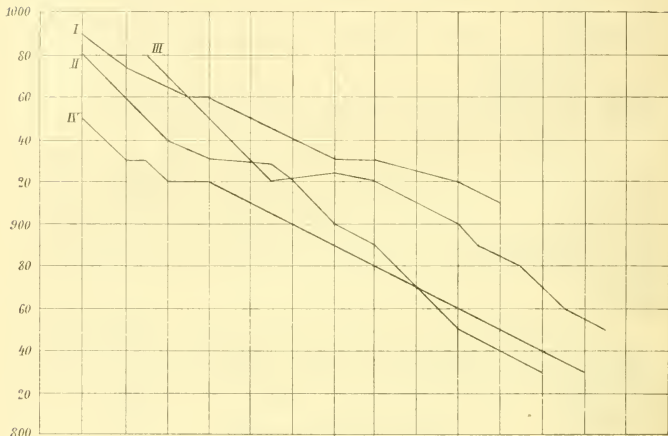


Fig. 2.
Ägirin-Eläolith (Mineralgemenge).

Zur Bestimmung der Umwandlungspunkte empfiehlt B. Roozeboom teils die thermische teils die optische Methode.²

Wie man sieht, geht die Abkühlung nicht immer gleichmäßig vonstatten. Nach der Theorie sollten scharfe Knickpunkte in den Kurven nur dort auftreten, wo der Übergang des flüssigen in den festen Zustand beginnt; da dieselben jedoch keineswegs deutlich sind, so ist es möglich, daß die Ausscheidungstemperatur etwas zu niedrig bestimmt wurde, woran hauptsächlich die Übersättigung die Schuld trägt. Um den

¹ C. Doelter, Silikatschmelzen, III (1905).

² B. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, II. I, p. 168.

Punkt T_3 richtig zu ermitteln, dafür wäre ein sicherer Anhaltspunkt ein zeitweiliges Konstantbleiben der Temperatur, was aber nicht immer der Fall ist, wie man aus den Kurven I und II wahrnehmen kann. Bei der Kurve III dagegen ist ein deutlicher Temperaturstillstand zu beobachten, ja sogar eine kleine Erhöhung tritt ein; auch bei der Kurve IV fehlt dieses horizontale Kurvenstück nicht ganz. Dies würde mit der Theorie stimmen.

Die nächsten vier Versuchsreihen hatten, wie ich schon eingangs erwähnte, den Zweck, die gegenseitigen Beziehungen und Unterschiede festzustellen, welche theoretische, aus chemischen Mischungen hergestellte Silikate gegenüber natürlichen Silikaten aufweisen. Ich untersuchte folgende Reihen:

- II. Reihe: Labrador-Fe-Diopsid (Augit) (Mineralgemenge).
- III. Reihe: Labrador-Diopsid (chemische Mischungen).
- IV. Reihe: Labrador-Nephelin (Mineralgemenge).
- V. Reihe: Labrador-Nephelin (chemische Mischungen).

Außerdem untersuchte ich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. C. Doelter unter dem Krystallisationsmikroskop folgende Reihen künstlicher Silikate:

- I. Labrador-Diopsid,
- II. Labrador-Nephelin.

Die aus chemischen Mischungen hergestellten Mineralien waren von Fe und jeder anderen ihren theoretischen Molekülen fremden Beimengung vollständig frei.

II. Reihe.

Labrador-Fe-Diopsid (Augit). (Mineralgemenge.)

Die verwendeten Mineralien waren: Labrador aus Kamenoi Brod in Rußland Δ_1 — Δ_2 1190 bis 1225°,¹ und Fe-Diopsid (Augit) aus Nordmarken in Schweden, Δ_1 — Δ_2 1200 bis 1225°.²

¹ Die Analyse des Labradors nach Tschermak's Min. petr. Mitteil., N. F., I, 367 = SiO₂ 54·55, Al₂O₃ 28·68, CaO 11·23, Na₂O 4·62, K₂O 0·42, Summe 100·53.

² Analyse nach C. Doelter (Tschermak's Mitteil., N. F., I, 60) = SiO₂ 51·05, Al₂O₃ 0·17, Fe₂O₃ 0·76, FeO 17·34, CaO 22·93, MgO 7·21, MnO 0·21, Summe 99·53.

Versuch	Mengenverhältnis		Krystallisationsprodukte				Glas	
	Labrador	Diopsid	Schmelzpunkte		Erstarrungs- punkte		Schmelzpunkte	
			Δ_1	Δ_2	T_3	T_4	T_1	T_2
1	20	80	1165°	1225°	1110°	1075°	1175°	1200°
2	30	70	1150	1200	1085	1025	1140	1165
3	50	50	1135	1190	1075	1000	1105	1150
4	70	30	1140	1210	1110	1020	1145	1175
5	80	20	1165	1215	1120	1025	1150	1195

In einem von Fe dunkel gefärbten Glase liegen eine große Anzahl meist nach 010 ausgebildeter größerer und kleinerer Augitkrystalle vom Maximum 45° Auslöschung. An einigen dieser Krystalle ist ein ausgesprochener Zonenbau zu erkennen, was auf einen basaltischen Augit stimmen würde. Meist schon an der abweichenden Färbung der einzelnen Schichten kenntlich, enthalten diese Pyroxene auch öfter kleinere Krystalle eingeschlossen; doch sind sie sehr stark korrodiert und deshalb schwer zu identifizieren (Taf. I, Fig. IV). Die Kryställchen sind von Spaltrissen durchzogen, welche annähernd rechtwinklig wie in Augiten natürlicher Gesteine verlaufen. Manche derselben besitzen eine geringere Auslöschungsschiefe und dürften vielleicht Na aus dem Labrador aufgenommen haben, sind auch viel heller gefärbt. Der Diopsid dürfte sich also zum kleinen Teil in einen Natronaugit umgewandelt haben, in weit aus größerer Menge hat er sich jedoch in den oben erwähnten Augitkrystallen abgesetzt, die häufig von Feldspatleisten umschlossen werden, daher das erste Ausscheidungsprodukt vorstellen.

Der Diopsid von Nordmarken ist bekanntlich ein mehr hedenbergitartiger Pyroxen, da er neben Ca und Mg sehr viel Fe enthält. Durch Tonerdeaufnahme aus dem Labrador entstanden so Augite, welche sich teilweise an die Feldspatkryställchen ansetzten und auf diese Weise eine basische

Randzone bildeten. Dieser Differentiationserscheinung begegnen wir besonders schön im Versuch 2 dieser Reihe. Der Labrador bildet hier in winzig kleinen Krystallen einen Hauptbestandteil der Grundmasse. Etwas größere, schön ausgebildete Individuen haben sich vom Pyroxen vollständig differenziert. Gegen die Tiegelmittle zu sieht man zahlreiche, sehr lange Pyroxennadeln, daneben ein Fe-reiches dunkles Glas und am Tiegelrande eine große Menge Plagioklaskrystalle in ganz regelloser Anordnung (Taf. I, Fig. 2). Infolge der größeren Abkühlungsgeschwindigkeit am Tiegelrand konnten die Labradore sich nur in diesen kurzen Nadelchen ausbilden, trotzdem dieser Feldspat ein bedeutendes Krystallisationsvermögen besitzt. Vielleicht war auch die Schmelze schon zu viskos, so daß hierdurch die Krystallisationsgeschwindigkeit verzögert wurde. Der Labrador ist in allen Versuchen zur Ausscheidung gekommen; er findet sich teils in der Grundmasse, bald aber auch in langen, nach der C-Achse schön ausgebildeten Krystallen. Die Schmelze (80 Labrador, 20 Diopsid) besitzt auffallende Porphyrstruktur (Taf. I, Fig. 3). Die Pyroxene sind an manchen Stellen von großen Plagioklaskrystallen eingeschlossen, denen sie als Krystallisationszentren dienen; denn dort, wo wie am Rande die Feldspatleisten sich vom Augit differenziert haben und keine Kryställchen eingeschlossen halten, haben sich die Labradore in viel kleineren Nadeln abgeschieden. Diese Impfwirkung machte sich auch in dem Versuch 4 geltend, doch nicht so charakteristisch wie hier.

In den aus natürlichem Labrador und Fe-reichem Diopsid (Augit) zusammengesetzten Schmelzlösungen schieden sich der Reihenfolge nach aus: dunkel gefärbter, augitartiger Pyroxen, Labrador, Natronaugit und sehr stark Fe-haltiges Glas. Daß die Augite Al_2O_3 in bedeutender Menge enthielten, konnte mittels Cäsiumsulfates nachgewiesen werden, indem sich beim Verdunsten der Lösung schön isotrope Krystalle von Cäsiumalaun bildeten.

Es entsteht auch die Frage, warum sich in dieser Reihe aus dem FeO und Fe_2O_3 des Pyroxens nicht Magnetit bildete, wie solchen M. Vučnik aus einem Hedenbergit, allerdings nur unter dem Einfluß einer dritten Komponente, des Olivins als

Impfmittel, erhalten hatte.¹ Bei bloß zwei Komponenten kam dagegen kein Magnetit zur Ausscheidung und in dieser Hinsicht stimmen die beiden Versuchsreihen Anorthit-Hedenbergit und Labrador-Diopsid vollkommen überein. Daß sich der Magnetit jedoch auch ohne Impfmittel bilden kann, sahen wir in der ersten Reihe; dort entstand er in großer Menge aus dem Ägirin durch Zersetzung dieses sehr eisenreichen Minerals. Es dürfte demnach der hedenbergitartige Pyroxen eine größere Stabilität besitzen als der leicht zerfallende Ägirin, der bei hohen Temperaturen instabil wird.

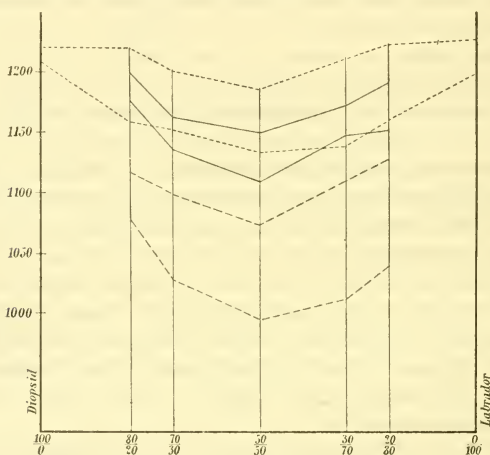


Fig. 3.

- Erweichungspunkte des Glases (T_1 , T_2).
- - - - - Erstarrungspunkte (T_3 , T_4).
- Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte (Δ_1 , Δ_2).

Die Schmelzpunktsbestimmungen gaben das in obiges Diagramm zusammengestellte Resultat (Fig. 3). Es wurden fünf Mischungen der beiden Komponenten untersucht und für den tiefsten Schmelzpunkt das Gemenge von 50 : 50

¹ M. Vučnik, Versuche über Ausscheidung aus Silikatschmelzen (1906).

erhalten. Die übrigen Schmelzpunkte differieren um höchstens 30 bis 35°. Bei der eutektischen Mischung tritt eine Schmelzpunktserniedrigung ein, die jedoch minimal ist. Die Schmelzpunkte der Gläser liegen im weitesten Falle um 50° tiefer als die der krystallinen Gemenge. Für die Ausscheidungsfolge hatte die eutektische Mischung keineswegs den Einfluß, der nach Vogt zu erwarten wäre.¹ Im Gegenteil, der Pyroxen ist immer das erste Ausscheidungsprodukt und dort, wo wie in Versuch 3 eine Eutektstruktur auftreten sollte, hat sich Differenzierung in Fe-reichere und Fe-ärmere Partien ergeben, indem eine Trennung nach dem spezifischen Gewicht erfolgte. Auch in Versuch 1 traten ähnliche Erscheinungen auf. Haben die beiden Komponenten annähernd gleiches Krystallisationsvermögen, so wird die Ausscheidung, falls Unterkühlung stattfindet, derart erfolgen können, daß sich bald die eine, bald die andere Komponente abscheidet. In unserem Falle ist dies jedoch nicht möglich, da der Pyroxen den Labrador an Krystallisationsvermögen weit übertrifft und auch dann, wenn er nur in geringer Menge vorhanden ist, eher als der Feldspat auskrystallisieren wird, wie dies die ausgeführten Versuche gezeigt haben.

Zeittemperaturkurven.

(Fig. 4.)

Die Zeittemperaturkurven zeigen ähnliche Verhältnisse wie die der ersten Reihe. Knickstellen treten auch hier auf, jedoch scheint ihre Gegenwart weniger in dem beginnenden Ausscheidungsprozeß begründet zu sein, vielmehr dürfte die verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit in den einzelnen Teilen der Schmelze die scharfen Temperaturschwankungen hervorgerufen haben. In den Kurven IV und V treten fast keine Knickstellen auf und nähern sich dieselben dem von C. Doelter aufgestellten Typus für Silikate von kleinerem Krystallisationsvermögen, d. h. die Linie nähert sich einer Geraden.² Dies tritt

¹ Vogt, Silikatschmelzen, II (1903).

² C. Doelter, Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen, Wien (1906).

besonders deutlich bei der Mischung 70 Labrador, 30 Diopsid hervor.

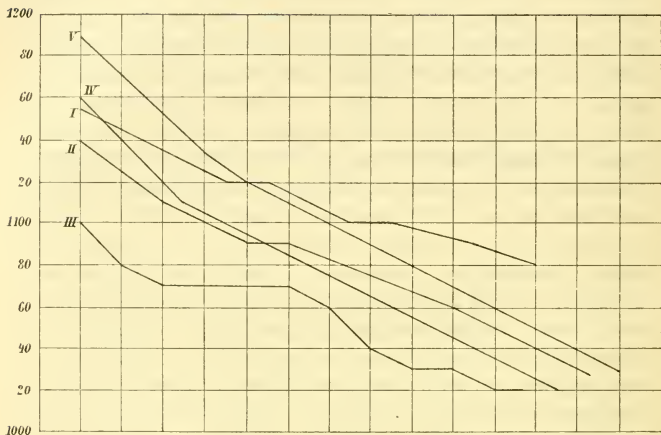


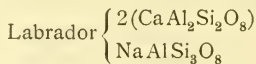
Fig. 4.
Labrador-Diopsid (Mineralmenge).

III. Reihe.

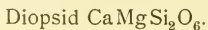
Labrador-Diopsid.

(Chemische Mischungen.)

Für die Versuche dieser Reihe stellte ich chemische Mischungen von folgender Zusammensetzung her:



und



Die Versuchsbedingungen waren in allen Versuchen die gleichen wie bei der vorigen Reihe.

Versuch	Mengenverhältnis		Krystallisationsprodukte				Glas	
	Labrador	Diopsid	Schmelzpunkte		Erweichungspunkte		Schmelzpunkte	
			Δ_1	Δ_2	T_3	T_4	T_1	T_2
1	10	90	1245°	1285°	1135°	1075°	1215°	1250°
2	20	80	1250	1295	1130	1070	1235	1295
3	30	70	1240	1285	1130	1050	1200	1240
4	40	60	1240	1290	1135	1060	1175	1210
5	50	50	1240	1280	1140	1075	1200	1230
6	60	40	1245	1295	1135	1075	1210	1235
7	70	30	1250	1295	1130	1065	1200	1240
8	80	20	1240	1290	1125	1075	1205	1245
9	90	10	1235	1275	1120	1080	1210	1230

Eine helle Grundmasse, bestehend aus Glas, enthält der Hauptsache nach kleine Diopsidnadelchen, zwischen welchen oft ganz regellos Labradorkrystalle eingebettet liegen. Die Schmelze des Versuches 4 zeigt an einigen Stellen eine der mikroperiklitischen Struktur ähnliche Verwachsung, welche wir in den anderen Schliffen nicht finden (Taf. I, Fig. 5).

Als Ausscheidungsprodukte treten in den Schmelzen auf: Augit, Labrador, Diopsid und Glas. Nur bei überwiegendem Auftreten des Labradors kam die andere Komponente nicht zur Ausscheidung (Versuch 8 und 9). Die Diopside haben teilweise Tonerde und Na aufgenommen; letzteres wurde durch Prüfung mit Uranylacetat festgestellt. Es entstanden also auch in dieser Reihe Augite, welche sich sehr häufig als Einschlußprodukt großer Plagioklaskrystalle vorfinden. Merkwürdig ist, daß bei den Versuchen mit natürlichem Diopsid der Augit immer entstand, während er hier nur in geringer Menge zur Ausscheidung kam, in vielen Schliffen sogar ganz fehlt. Die Ursache hierfür liegt wohl in der verschiedenen chemischen Zusammensetzung des natürlichen und künstlichen Diopsids; der Fe-haltige hedenbergitartige Pyroxen

ist zu Umsetzungen jedenfalls mehr geneigt als ein Diopsid von der einfachen Formel $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.

In den natürlichen Schmelzen setzen das Fe sowie kleine Mengen von anderen basischen Atomgruppen die Zähigkeit der Schmelze doch so weit herab, daß Reaktionen leichter vor sich gehen können als in den stark viskosen der künstlichen Reihe. Dieser letztere Umstand dürfte auch der Grund sein, weshalb der Diopsid in den letzten beiden Versuchen im Glase stecken geblieben ist.

Der Labrador ist in allen Versuchen zur Ausscheidung gekommen. Mehrere Male, namentlich dort, wo der Plagioklas im Überschuß in der Schmelze vorhanden war, setzte sich die Bildung des Labradors auch nach der Abscheidung des Diopsids fort. Seine Ausbildung erfolgte meist in langen Nadeln, nur selten in mehr körniger Form, dann jedoch immer von größeren Pyroxenkrystallen eingeschlossen. Manche Krystalle besitzen eine höhere Auslöschung von zirka 25 bis 28°, sind daher Ca-reicher geworden. In Versuch 5 ist sogenannte Aggregatpolarisation eingetreten, die Auslöschungsschiefe daher nur schwer festzustellen; dieselbe wächst ebenso wie die Lichtbrechung von außen zirka 20°, nach innen zirka 28°, so daß der Kern die größte Basizität besitzt. Auch bei den Augiten der vorigen Reihe traten ähnliche Erscheinungen auf.

Die Differentiation wird durch die größere Viskosität des Magmas entschieden nachteilig beeinflusst. Nach C. Doelter tritt gerade dort gerne Differentiation ein, wo die beiden Komponenten annähernd in gleicher Menge in der Schmelzlösung vorhanden sind.¹ Ein treffendes Beispiel eben erwähnten Satzes sahen wir in der natürlichen Reihe, wo wir statt einer Eutektstruktur Sonderung in zwei Partien erhielten. Bei den künstlich zusammengesetzten Schmelzen dieser Reihe sind wohl auch Differentiationserscheinungen zu erkennen; so hat sich in Versuch 4 der Labrador an den Tiegelwänden abgesetzt, in Versuch 6 ist sogar eine völlige Trennung der beiden Komponenten eingetreten, doch ist dieses Absonderungsbestreben lange nicht so charakteristisch wie in den Versuchen der letzten

¹ C. Doelter, Chem. phys. Min., XI, p. 147.

Reihe; die Trennung ist vielmehr eine schlierenartige und entspricht dem Falle $A 1 \alpha$ der von R. Freis aufgestellten Differentiationstabelle.

Die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben folgendes Resultat (Fig. 5):

Die Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte ebenso wie die der Gläser liegen im ersten Falle um zirka 80° , im

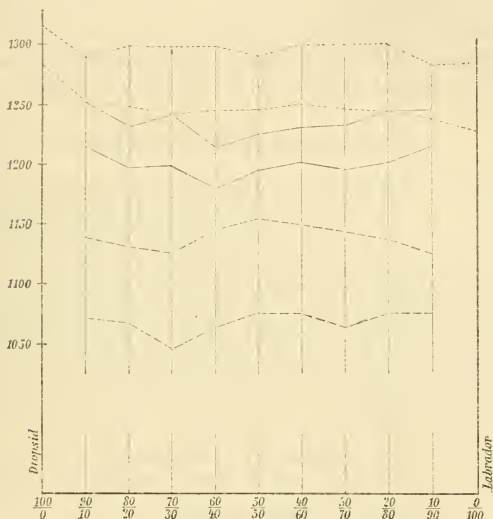


Fig. 5.

- Erweichungspunkte des Glases (T_1, T_2).
- - - Erstarrungspunkte (T_3, T_4).
- Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte (Δ_1, Δ_2).

zweiten Falle noch um zirka 60° höher als dieselben Punkte der vorigen Reihe. Die Kurven der Punkte Δ_1 und Δ_2 verlaufen ähnlich wie bei natürlichem Labrador und Diopsid.

Eine Erniedrigung unter den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente hat diesmal nicht stattgefunden; die Schmelzpunktserniedrigung ist nur eine einseitige.

Was die Kurve der amorphen Phasen betrifft, so verläuft dieselbe viel unregelmäßiger. Den tiefsten Schmelzpunkt

besitzt die Mischung 60 Diopsid, 40 Labrador; dieselbe ist auch durch ein geringes Schmelzintervall gekennzeichnet.

C. Doelter hat die Ansicht widerlegt, daß die am schwersten schmelzbare Komponente zuerst auskrystallisieren muß. Der Schmelzpunkt übt sicherlich einen gewissen Einfluß aus, aber bei weitem nicht den, welchen man ihm früher zuschrieb. So sehen wir in der natürlichen Reihe immer den niedriger schmelzenden Pyroxen, in den aus chemischen Mischungen hergestellten Schmelzen aber den Labrador als erstes Produkt der Ausscheidung, trotzdem der letztere um beinahe 80° niedriger schmilzt als der künstliche Diopsid.

Der Schmelzpunkt des Labradors.

Um den Schmelzpunkt des künstlichen, chemisch reinen Labradors zu bestimmen, führte ich mehrere Krystallisationsversuche aus. Die ersten Versuche führten zu keinem Resultate, da in der Schmelze immer etwas Glas vorhanden war, welches ja bekanntermaßen den Schmelzpunkt herabdrückt. Aus der vollständig krystallin erstarrten Masse wurde ein Dünnschliff angefertigt und eine besonders schön krystallisierte Partie desselben unter das Mikroskop für hohe Temperaturen gebracht. Die Resultate waren:

- 1210—1220° Die Kanten runden sich deutlich ab.
- 1240° Es bilden sich in dem tiefer gelegenen Teil der Schmelze einige Tropfen.
- 1260° Die Tropfenbildung nimmt zu.
- 1270° Der größte Teil ist flüssig, aber noch keine Formänderung. Auffallende Schleierbildung.
- 1275° Vollkommen flüssig.
- 1280—1290° Die Schmelze ist durchsichtig, jedoch so zäh, daß dieselbe nicht in einen Tropfen zusammenfließt.
- 1280° Beginn der Abkühlung.
- 1185° Beginn der Krystallbildung.
- 1170—1160° Es bilden sich feine Nadelchen in büschelförmiger Anordnung.
- 1140° Die Krystallbildung setzt sich fort.
- 1115° Alles erstarrt. Auch etwas Glas hat sich gebildet.

Der künstliche, doch nicht ganz glasfreie Labrador schmilzt also zwischen 1220 bis 1285°. Auch C. Doelter hat für den Schmelzpunkt des Labradors fast den gleichen Wert erhalten; er beträgt nach diesem Forscher 1275°.¹ Für den glasfreien Labrador dürfen wir jedoch immerhin eine Erhöhung von mindestens 30 bis 50° annehmen.

Versuche unter dem Krystallisationsmikroskop.

Die Ausscheidungsfolge wurde auch unter dem Krystallisationsmikroskop geprüft und bestätigte diese den Krystallisationsprozeß insofern, als die im elektrischen Vertikalofen bestimmten Schmelz- und Erstarrungspunkte den unter dem Mikroskop bestimmten sehr nahe kommen. Die Unterschiede beliefen sich auf zirka 20 bis 25°, was auf die Verschiedenheit der Methode zurückgeführt werden muß.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß ein Teil der möglichst krystallin erstarrten Schmelze, welche Prüfung jedesmal unter dem Polarisationsmikroskop vorgenommen wurde, zu einem homogenen Glase zusammenschmolzen wurde. Von diesem Glase wurden kleine Splitter in einem Quarzschälchen unter das Krystallisationsmikroskop gebracht und hierauf die Schmelz- und Erstarrungspunkte mittels des Thermostromes sowie die Ausscheidungsfolge bestimmt.²

I. Versuch: 30 Labrador, 70 Diopsid.

Für die Schmelz- und Erstarrungspunkte wurde nach der Bestimmung im elektrischen Ofen erhalten:

$$\begin{aligned} T_1 - T_2 & \dots \dots 1200 \text{ bis } 1240^\circ, \\ T_3 - T_4 & \dots \dots 1130 \text{ bis } 1045^\circ. \end{aligned}$$

Aus dem Krystallisationsversuch, den ich mit dieser Mischung anstellte, ergaben sich als Ausscheidungsprodukte in der Aufeinanderfolge: Labrador, Diopsid und helles Glas.

¹ Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 12 (1906).

² Methode siehe C. Doelter, Silikatschmelzen, III.

Das Glas wurde bis 1200° erhitzt und dann sehr langsam abgekühlt, indem die Temperatur durch einen Widerstand beliebige Zeit lang konstant gehalten werden konnte.

- 980—1000° Die Kanten beginnen sich zu runden.
 1100° Beginn des Schmelzprozesses.
 1170—1200° Die Schmelze verändert ihre Gestalt. Bei 1200° war alles vollkommen geschmolzen.
 1160° Beginn der Bildung von sehr feinen Labradornadelchen an den Rändern der Schmelze.
 1130—1100° Die Bildung der Krystalle nimmt bedeutend zu.
 1040—1060° Unter den Labradornadelchen zeigen sich kleinere Krystalle von hellerer Farbe und geringerer Lichtbrechung; es sind dies Diopside.
 1035° Beginn des Festwerdens.
 1010° Auch das Glas verfestigt sich; es hat sich jedoch nur sehr wenig gebildet.

II. Versuch: 50 Labrador, 50 Diopsid.

Für die Schmelz- und Erstarrungspunkte erhielt ich:

$$T_1—T_2 \dots\dots 1200 \text{ bis } 1230^\circ,$$

$$T_3—T_4 \dots\dots 1140 \text{ bis } 1070^\circ.$$

Aus dem Krystallisationsversuch ergaben sich als Ausscheidungsprodukte Labrador und Diopsid; die Labradorauscheidung setzte sich aber nach Bildung des Diopsids noch fort, endlich Glas. Das Glas wurde diesmal bis 1240° erhitzt.

- 1000—1060° Die Kanten beginnen ihre Form zu verändern.
 1165° Beginn des Schmelzens.
 1200—1220° Das Glas schmilzt zusammen.
 1240° Alles vollkommen geschmolzen.
 1185° Die ersten Labradornadeln erscheinen in der Schmelze.
 1160° Die Schmelze ist fast krystallin und besteht aus einer großen Menge kleinster Labradorkryställchen.
 1130° In der Glaspattie erscheinen längliche Nadeln von Diopsid.

- 1120° Die Diopsidausscheidung hält noch an. Labrador bildet sich nicht mehr.
 1130—1100° Alles krystallin erstarrt, kein Glas.

III. Versuch: 70 Labrador, 30 Diopsid.

Die Bestimmung im elektrischen Ofen ergab:

$$T_1 - T_2 \dots 1200 \text{ bis } 1235^\circ,$$

$$T_3 - T_4 \dots 1135 \text{ bis } 1060^\circ.$$

Der Schliff zeigte eine Differenzierung in eine labradorreiche Partie und einen glashaltigen Randsaum kleiner Diopsidkryställchen. Labrador war das erste Ausscheidungsprodukt.

- 1100° Die Kanten verändern sich.
 1130—1150° Ist der größte Teil des Glases geschmolzen.
 1200° Alles flüssig.
 1240° Die Schmelze bildet einen zähen Tropfen.
 1120° Beginn der Krystallbildung. An den Rändern scheiden sich sehr kleine nadelförmige Kryställchen ab. Nicht identifizierbar, da die Schmelze einen Tropfen bildet.
 1110—1080° Die Krystallbildung schreitet fort.
 1000° Alles erstarrt mit Ausnahme des Glases.
 980° Auch das Glas ist fest.

Bei den Versuchen unter dem Krystallisationsmikroskop schied sich also der Labrador immer zuerst aus; der Diopsid folgte erst in zweiter Linie oder er erstarrte glasig. Auch konnte beobachtet werden, wie die Bildung des Labradors über die Abscheidung des Diopsids hinaus fort dauerte.

Zeittemperaturkurven.

(Fig. 6.)

Temperaturschwankungen treten auch bei den aus chemischen Mischungen hergestellten Schmelzen auf. Auffallend ist jedoch das verhältnismäßig rasche Sinken der Temperatur

gegen das Ende der Erstarrung hin, was besonders bei einem Vergleich der Kurven mit denen der vorigen Reihe auffällt. Die Mischung 50 : 50 enthält bei 1130° einen scharfen Knickpunkt; derselbe differiert nur um 10° mit dem Punkte T_3 und konnte auch mit Hilfe des Platinstabes als oberer Ausscheidungspunkt ermittelt werden. Auch in den Kurven I und II ist eine Kurvenänderung bei 1130° bemerkbar. Auch hier konnten die Knickpunkte mit dem Beginn der Erstarrung identifiziert werden. Die Kontrollversuche mit dem Krystallisationsmikroskope ergaben eine gute Übereinstimmung, sowohl was Dauer der Abkühlung als Ausscheidung betrifft.

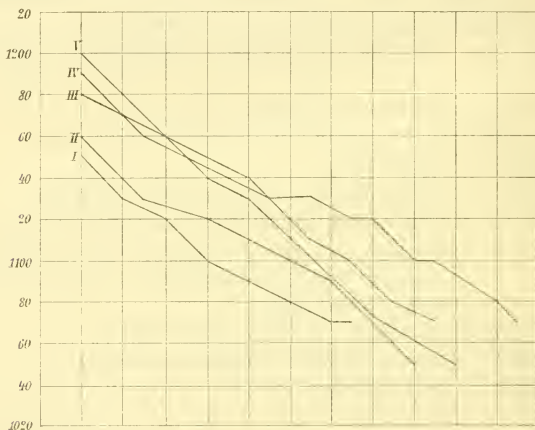


Fig. 6.
 Labrador-Diopsid (chemische Mischungen).

IV. Reihe.

Labrador-Nephelin.

(Mineralgemenge.)

Verwendet wurden folgende Mineralien: Labrador aus Kamenoi Brod, $\Delta_1 - \Delta_2$ 1190 bis 1225° , und Nephelin aus Miass im Ilmengebirge, $\Delta_1 - \Delta_2$ 1190 bis 1220° .

Versuch	Mengenverhältnis		Krystallisationsprodukte				Glas	
	Labrador	Nephelin	Schmelzpunkte		Erstarrungs- punkte		Schmelzpunkte	
			Δ_1	Δ_2	T_3	T_4	T_1	T_2
1	20	80	1130°	1210°	1090°	1010°	1110°	1190°
2	30	70	1120	1200	1075	1020	1090	1170
3	50	50	1125	1180	1060	945	1075	1160
4	70	30	1140	1210	1105	1005	1110	1185
5	80	20	1150	1215	1090	1010	1125	1185

In dieser Versuchsreihe treten als Ausscheidungsprodukte auf: Labrador, Nephelin, ein Ca-ärmerer und Na-reicherer Plagioklas der Andesinreihe und Glas.

Am schönsten entwickelt sind die Labradorkrystalle. Daß dieselben in allen Versuchen das erste Ausscheidungsprodukt darstellen, erkennt man daran, daß sie von den Nephelinskeletten häufig eingeschlossen werden, oder der Nephelin liegt in vollständig allotriomorpher Begrenzung zwischen idiomorph ausgebildeten Labradorkrystallen und erinnert dadurch an die sogenannte Nephelinfülle in Nephelinbasalten und Nephelin-basaniten, wo er oftmals als farblose Zwischenmasse auftritt (Taf. II, Fig. 6). In den Schmelzen sind die Nephelinskelette und kleine Labradornädelchen oftmals radial um die größeren Krystalle angeordnet und erwecken hierdurch den Eindruck einer Strömung gegen den Mittelpunkt hin. Die Ursache dieser Strömungserscheinungen liegt in Konzentrationsänderungen der feuerflüssigen Schmelze. Bei der Krystallisation wird Wärme frei. Der Krystall wächst, indem er der übersättigten Lösung Substanz entzieht, wodurch die Übersättigung rings um den Krystall aufgehoben wird; infolge der eintretenden Dichte-änderung steigt die in unmittelbarer Nähe des Krystalls befindliche Lösung auf, wodurch dieses fluidale Gepräge entsteht.¹

Einen Beweis dafür, daß die Schmelzen sehr viskos waren, liefert der Umstand, daß sich der Nephelin nur skelettartig

¹ C. Doelter, Phys. chem. Min., Kap. XIX, p. 185.

entwickelte; diese Krystalskelette besitzen ein eigenartiges Aussehen. Von einem Krystallisationszentrum aus wachsen die Nephelinleisten in einspringenden Winkeln von zirka 120° zu sechseckigen Querschnitten heran und bilden auf diese Weise sehr hübsche ornamentartige Wachstumsformen. Nur vereinzelt haben sich die Nepheline in kleinen holoedrischen Prismen abgesetzt, dann aber meist differenziert vom Labrador. Diese gedrungenen kleinen Nephelinsäulchen bilden sich nur bei sehr langsamer Abkühlung und zeigen, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit in der Richtung der Hauptachse eine sehr geringe ist. Oftmals erstarrte das Nephelinmolekül auch glasig. Dieses Glas besitzt jedoch keinen ganz isotropen Charakter, indem im polarisierten Lichte undulöse Auslöschungswellen darüber hingleiten. Ein weiteres Ergebnis dieser Versuchsreihe sind die Differentiationserscheinungen in Versuch 3 und 5. Dieselben sind schon an der verschiedenen Färbung recht gut zu erkennen (Taf. II, Fig. 10). Zu erwähnen wäre noch, daß gerade dort, wo wie in Versuch 3 eine Eutektstruktur auftreten sollte, die Fe-reiche krystallinische Partie sich von dem glasigen Anteil der Schmelze trennte, und die Beobachtung, daß in dem Fe-reicheren Teile der Schmelze desselben Versuches sich größere Krystalle gebildet hatten als in dem Fe-armen.

Die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte ergab folgendes Resultat (Fig. 7):

Die Kurve der krystallinen Gemenge zeigt eine Erniedrigung unter den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente.

Die Kurve der Gläser verläuft der der krystallinen Gemenge ziemlich parallel; eine Eutektstruktur ist nirgends wahrzunehmen. Die verschiedene Krystallisationsgeschwindigkeit, das verschiedene Krystallisationsvermögen, die Unterkühlung und die Bildung neuer Verbindungen verhinderten die Entstehung einer solchen Struktur. Auch fehlt gerade den Schmelzen, welche Nephelin enthalten, oftmals ein Eutektikum und verhält sich dieses Mineral in dieser Hinsicht ähnlich dem Albit. Die Erstarrungspunkte liegen zirka 175 bis 200° tiefer als die Schmelzpunkte. Die beiden Silikate scheinen dem

Raoult'schen Gesetz zu folgen, denn die Schmelzpunkte der krystallinen Gemenge liegen unter den Schmelzpunkten der beiden Ausgangskomponenten; auch in der zweiten Versuchsreihe ist dies zu beobachten. Daß aber die Raoult'sche Formel auf die beiden Silikate nicht anzuwenden ist, dafür spricht die mikroskopische Untersuchung; denn die Schmelzen enthielten

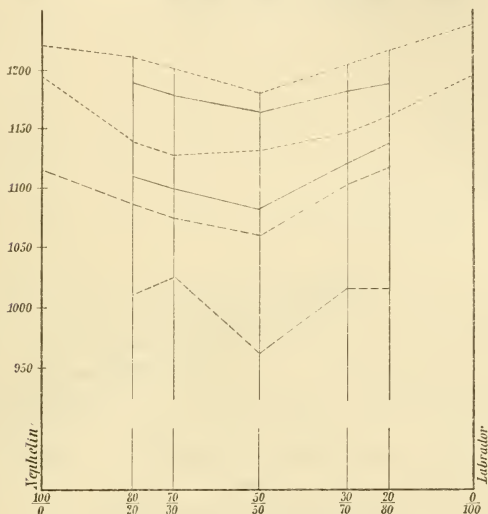


Fig. 7.

- Erweichungspunkte des Glases (T_1, T_2).
- - - Erstarrungspunkte (T_3, T_4).
- Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte (Δ_1, Δ_2).

trotz langsamer Abkühlung noch Glas. Das Raoult'sche Gesetz kann jedoch nur bei vollkommen glasfreien Schmelzen Anwendung finden, da sonst drei statt zwei Komponenten vorliegen.

Zeittemperaturkurven.

(Fig. 8.)

Die Erstarrungskurven sinken wie in der ersten und zweiten Reihe ziemlich rasch und gehen dann bei beginnender

Ausscheidung in ein mehr konvexes Stück über. Die Kurve 3 enthält einen charakteristischen Knickpunkt, sowie einen etwas mehr horizontalen Ast, welcher auch den übrigen Kurven nicht ganz fehlt. Vielleicht hängt dies nach der Roozeboom'schen Anschauung mit dem Eutektikum zusammen, insofern mit der Konzentrationsänderung auch das horizontale Kurvenstück kürzer wird, um schließlich 0 zu werden.

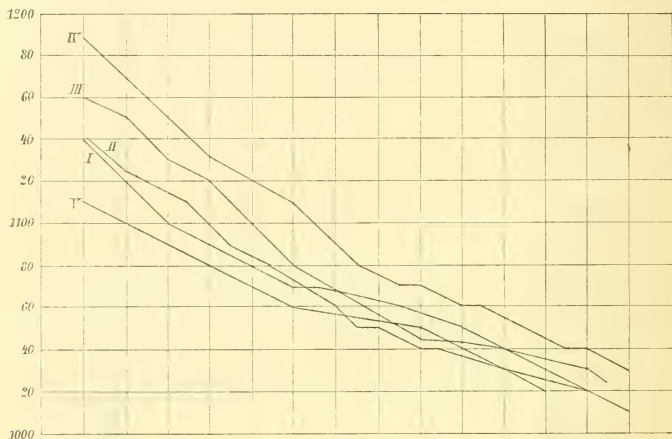


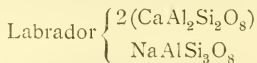
Fig. 8.
Labrador-Nephelin (Mineralgemenge).

V. Reihe.

Labrador-Nephelin.

(Chemische Mischungen.)

Die chemische Zusammensetzung der Mischungen war die folgende:



und



Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie in der letzten Reihe.

Versuch	Mengenverhältnis		Krystallisationsprodukte				Glas	
	Labrador	Nephelin	Schmelzpunkte		Erstarrungs- punkte		Schmelzpunkte	
			Δ_1	Δ_2	T_3	T_4	T_1	T_2
1	10	90	1220°	1240°	1135°	1075°	1155°	1225°
2	20	80	1205	1245	1115	1085	1135	1220
3	30	70	1210	1250	1115	1100	1150	1210
4	40	60	1205	1240	1095	1055	1120	1200
5	50	50	1210	1250	1110	1070	1130	1185
6	60	40	1210	1235	1110	1050	1140	1175
7	70	30	1215	1240	1100	1070	1135	1175
8	80	20	1225	1245	1120	1075	1145	1190
9	90	10	1220	1230	1125	1075	1160	1195

In dieser Reihe künstlicher Mischungen von Labrador und Nephelin ist der Labrador das erste Ausscheidungsprodukt; dort, wo der Nephelin im Überschuß vorhanden ist, enthalten größere Plagioklaskrystalle auch Nephelineinschlüsse, doch sind die ersteren dann bereits Ca-ärmer und besitzen demnach ein geringeres Krystallisationsvermögen. Die sehr deutliche Zwillingsbildung der Plagioklase erfolgte außer nach dem Albitgesetz auch nach dem Periklingesetz, denn die beiden Lamellenzüge durchkreuzen sich in vielen Schnitten und erhalten hierdurch einen mikroklinähnlichen Charakter.

Im allgemeinen schieden sich die Nepheline um so früher aus, je weniger Labrador in der Schmelze vorhanden war; selbst dann, wenn nicht so langsam abgekühlt worden war, hatten sich prismenartig ausgebildete Nephelinkryställchen gebildet. Der Nephelin bildet in den meisten Schliften Krystalle mit treppenförmig vertieften Flächen, sogenannte gestrickte Formen,¹ ganz ähnlich dem Versuch 2 in der Reihe mit natürlichen Mineralien (Taf. II, Fig. 7). Unter gekreuzten Nikols werden manche dieser Nephelinskelette scheinbar isotrop; die Ursache hierfür liegt in einer Anhäufung kleinster Nephelin-

¹ Bruhns, Elemente der Krystallographie (1902).

nädelchen.¹ Deutlich erkennt man das Bestreben des Nephelinmoleküls, reguläre Sechsecke zu bilden, sowie die Tatsache, daß die Bildung der Krystalle von innen nach außen zu fortschreitet.

Die Korrosion hat die Krystalle dieser künstlichen Schmelzen nicht in demselben Maße angegriffen wie in den natürlichen doch wurden die Plagioklasnadeln stärker gelöst als die Nephelinkryställchen, da das Glas sehr viel Ca enthält, denn, mit H_2SO_4 in Reaktion gebracht, bildeten sich schöne Gipskryställchen (Taf. II, Fig. 8).

Die Differentiation ist in dieser Reihe eine mehr schlierenartige; die eine Komponente steckt in mehr oder weniger ovaler bis kreisrunder Form in der anderen, ohne jedoch eine scharfe Abgrenzung zu besitzen. In Versuch 8 sehen wir wohl etwas schärfer abgetrennte Glaspationen, doch sind dieselben von krystallinischen Partien durchzogen und daher nicht so auffallend, wie wir es bei den natürlichen Mineralgemengen der früheren Reihe beobachten konnten.

Die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte hatte folgendes Ergebnis (Fig. 9):

Die Kurve der Punkte Δ_1 und Δ_2 liegt um zirka 75° , beziehungsweise 45° höher als die der vorigen Reihe. Die obere Schmelzkurve der krystallinen Gemenge weist keine Erniedrigung unter den Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente auf. Die Kurve des Glases verläuft dagegen sehr unregelmäßig. Ein scharfer eutektischer Punkt ist nicht wahrzunehmen; am meisten entsprechen würde einem solchen die Mischung 60 Labrador, 40 Nephelin. Bei Mineralien mit nicht sehr differentem Schmelzpunkt liegt derselbe ja meistens in der Mitte; auch das verhältnismäßig geringe Schmelzintervall spricht dafür.

Infolge der Unterkühlung liegen die Erstarrungskurven um fast 150° tiefer als die Schmelzkurven. Durch die Untersuchungen im Mikroskop wurde festgestellt, daß sich die Labradore zwischen 1190 bis 1130° , die Nepheline bei 1130° bildeten. Vollständige Erstarrung trat bei zirka 1080° ein, was

¹ H. Reiter, Experimentelle Studien an Silikatschmelzen (1906).

mit den Beobachtungen im elektrischen Vertikalofen ziemlich gut übereinstimmt. Bei Labrador-Nephelin scheidet sich gerne der erstere zuerst aus und in Gesteinen finden wir den Labrador fast immer vor dem Nephelin abgeschieden. Demnach scheint das Krystallisationsvermögen des künstlichen Nephelins etwas größer zu sein als das des natürlichen, da in den Versuchen dieser Reihe die Skelettbildung sehr mangelhaft auftritt.

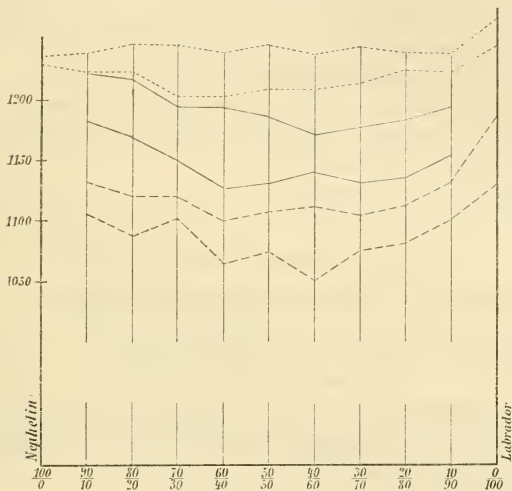


Fig. 9.

- Erweichungspunkte des Glases (T_1, T_2).
- - - - - Erstarrungspunkte (T_3, T_4).
- Schmelzpunkte der Krystallisationsprodukte (Δ_1, Δ_2).

Versuche unter dem Krystallisationsmikroskop.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in der dritten Reihe:

I. 30 Labrador, 70 Nephelin.

Für die Schmelz- und Erstarrungspunkte wurde nach den Bestimmungen im elektrischen Ofen erhalten:

$$T_1 - T_2 \dots \dots 1150 \text{ bis } 1210^\circ,$$

$$T_3 - T_4 \dots \dots 1115 \text{ bis } 1100^\circ.$$

Bei dem Krystallisationsversuch im Fourquignon-Ofen erhielt ich als Ausscheidungsprodukte: Labrador in Nadeln und Nephelin in blaugrauen Tafeln, daneben auch Glas.

Das Glas wurde bis 1240° erhitzt.

- 1160° Die Kanten der Hohlräume beginnen sich zu runden.
- 1200° Verändert sich auch die äußere Form.
- 1220° Die Schmelze ist zähflüssig.
- 1240° Alles vollkommen geschmolzen. Beginn der Abkühlung.
- 1200° Beginn der Bildung feinsten Labradornädelchen.
- 1165° Die Labradorbildung setzt sich fort.
- 1145° Es bilden sich Schleier, wahrscheinlich Nephelin.
- 1130° Die Nepheline mehren sich; auch Labradorskelette scheiden sich noch aus.
- 1120° Beginn der Erstarrung.
- 1110° Die Schmelze ist fest.

II. 50 Labrador, 50 Nephelin.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte betragen:

$T_1—T_2$ 1135 bis 1190°,

$T_3—T_4$ 1110 bis 1070°.

Die Reihenfolge der Ausscheidungsprodukte beim Krystallisationsversuch war folgende: Labrador-Nephelin und Glas.

Das Glas wurde bis 1250° erhitzt.

- 1130—1150° Die Kanten runden sich ab.
- 1170° Ein kleiner Teil der Schmelze fließt tropfenartig zusammen.
- 1200—1230° Alles geschmolzen.
- 1240° Die Schmelze ist ganz dünnflüssig.
- 1190° Bilden sich vom Rande aus kleinste feine Labradornädelchen.
- 1185° Die Nadeln wachsen und nehmen an Größe bedeutend zu. An einigen Stellen scheiden sich noch neue aus.
- 1175° Die Kryställchen beginnen sich auch in dem mittleren Teile des Glases zu bilden, einige zeigen deutliche Lamellenstreifung.

- 1165—1160° Der Nephelin fängt an, sich auszuschcheiden; auch Labrador bilden sich noch.
1140° Nephelinbildung.
1110° Die Schmelze beginnt zu erstarren; die glasigen Teile sind noch flüssig.
1100—1095° Auch das Glas ist fest, es hat sich jedoch nur in geringer Menge gebildet.

III. 70 Labrador, 30 Nephelin.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte sind:

$$T_1—T_2 \dots 1135 \text{ bis } 1175^\circ,$$
$$T_3—T_4 \dots 1100 \text{ bis } 1070^\circ.$$

Die Ausscheidungsfolge war folgende: Labrador, Nephelin und Glas.

Es wurde bis 1240° erhitzt.

- 1140—1150° Die Kanten verändern sich.
1200° Alles geschmolzen.
1240° Maximaltemperatur, dann Beginn der Abkühlung.
1185° Bildung der Labradorkristalle.
1150° Es scheiden sich noch Labradornadeln aus.
1120° In der Mitte der Schmelze bildet sich etwas Nephelin.
1100° Die Krystalle haben sich bereits verfestigt, nur wenig Glas ist vorhanden, das bei
1080° erstarrt.

Die Versuche unter dem Krystallisationsmikroskop bestätigen also die bei den Krystallisationsprodukten bestimmte Ausscheidungsfolge. Auch hier deutet die eigentümliche Schleierbildung des Nephelins auf ein geringes Krystallisationsvermögen. Vielleicht hängt dies auch damit zusammen, daß sich dieses Mineral in die amorphe Phase umwandelt, ohne daß es flüssig wird. Die Nephelinschmelze ist eben sehr viskos und besitzt infolgedessen nur wenig Neigung, sich krystallinisch abzuscheiden. Die Plagioklaskrystalle haben sich in größeren Individuen gebildet als in den Versuchen der III. Reihe.

Zeittemperaturkurven.

(Fig. 10.)

Auch hier wurden die Abkühlungskurven unter dem Mikroskop kontrolliert und die Erstarrungspunkte T_3 und T_4 mit den im elektrischen Ofen bestimmten verglichen; auch diesmal wurden die Punkte etwas zu niedrig erhalten, da die Schmelzen infolge ihres hohen Sättigungsgrades sehr rasch

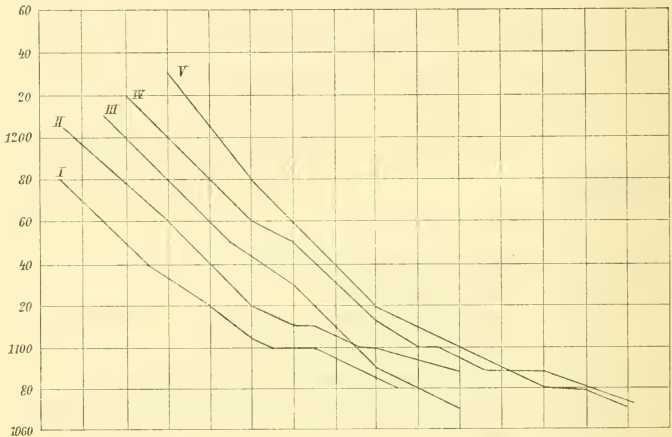


Fig. 10.

Labrador-Nephelin (Chemische Mischungen).

erstarren. Im allgemeinen gleichen die Kurven denen der III. Reihe.

Vergleichen wir die mittels des Platinstabes im elektrischen Vertikalofen ermittelten Punkte mit den Knickstellen in den Kurven, so kommen wir auf eine Differenz von 20° ; bei der Mischung 70 Labrador, 30 Nephelin stimmen jedoch beide ziemlich gut überein. Die Ursachen dieser Differenzen wurden bereits in der Einleitung dieser Arbeit besprochen, doch möchte ich erwähnen, daß sich in dieser Reihe auch die Resultate einer mehrmaligen Bestimmung der Erstarrungspunkte in einem Intervall von 20 bis 25° bewegte, namentlich dann, wenn

etwas Glas vorhanden war. In diesem Falle ist auch die optische Methode zur Bestimmung der Erstarrungspunkte ungenau.

Betrachten wir zusammenfassend die ausgeführten Versuche, so sehen wir, daß die Dissoziation als ein wichtiger Faktor der Mineralbildung in Betracht kommt. Wir gingen in jeder Reihe von zwei Komponenten aus und erhielten in den aus Mineralgemengen bestehenden Reihen neu Magneteisen und Augit, während in den aus chemischen Mischungen hergestellten künstlichen meist die beiden Komponenten wieder zur Ausscheidung kamen. Aber auch hier lassen die Plagioklaskrystalle bald eine Ca-Aufnahme, bald eine Ca-Abgabe erkennen, was vielfach auch die Ausscheidung beeinflusste, indem die Ca-reicheren ein offenbar größeres Krystallisationsvermögen besitzen, wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht.

Daher ist es schon aus diesem Grunde recht unsicher, die eutektische Lehre mit allen ihren Konsequenzen auf die betreffenden Silikatmineralien anzuwenden, ganz abgesehen von der oft verschiedenen Krystallisationsgeschwindigkeit, der Unterkühlung, der starken Lösungskonzentration und den anderen schon früher erwähnten Faktoren, welche die Ursache sind, daß Theorie und Erfahrung nicht immer übereinstimmen.

Die Ausscheidungsfolge ohne Rücksicht auf die einzelnen Versuchsreihen war: Magnetit, gemeiner Augit, Ägirin, Labrador, Diopsid und Nephelin, endlich reiner Natronaugit (Akmit). Vergleichen wir diese Aufeinanderfolge mit der Rosenbusch'schen Regel,¹ so bemerken wir keine nennenswerte Abweichung von derselben, vielmehr steht dieselbe im Einklang mit dem Krystallisationsvermögen jener Mineralien, eine Tatsache, auf welche schon C. Doelter in dem dritten Teile seiner »Silikatschmelzen« hingedeutet hat. Auch die Versuche unter dem Krystallisationsmikroskop zeigten, daß die Ausscheidungsfolge eine konstante und niemals abhängig war von dem Mengenverhältnis der beiden Komponenten.

¹ C. Doelter, Petrogenesis, p. 132.

In vielen Versuchen erfolgte eine Trennung der femischen von den salischen Bestandteilen; die ersteren sanken infolge ihrer spezifischen Schwere zu Boden; doch sehen wir in der ersten Reihe das Magneteisen auch häufig über den ganzen Schliff ausgebreitet. Dies ist möglich, wenn man bedenkt, daß infolge von Übersättigung sekundär, d. i. nach dem Augit, ausgeschiedenes Magneteisen nicht mehr sinken kann, weil die Schmelze bereits zu zäh ist. Merkwürdig ist, daß gerade dort, wo, nach dem niedrigen Schmelzpunkt zu schließen, eher eine Eutektstruktur zu erwarten wäre, Differentiation eintritt, eine eigentliche eutektische Ausbildung aber niemals erhalten wurde.

Was die äußere Form und die Struktur natürlicher und künstlicher Mineralgemenge und der in diesen enthaltenen Krystalle betrifft, so ist vor allem wichtig festzustellen, daß dieselbe in beiden Reihen im wesentlichen die gleiche ist. So entsteht auch der künstliche Labrador und Diopsid immer in Nadeln und Leisten, der Nephelin dagegen mehr skelettartig und nur selten in kleineren Tafeln und Prismen. Die künstlichen Diopside sind jedoch in größeren Individuen zur Abscheidung gekommen, was seinen Grund darin haben mag, daß der Fe-Gehalt der in der Natur vorkommenden Pyroxene die Löslichkeit derselben erhöht, die am wenigsten lösliche Verbindung sich aber zuerst ausscheiden wird. Der Schmelzpunkt des Fe-freien Diopsids liegt ja zirka 100° höher als der des Fe-haltigen.¹ Auch R. Freis kam zu ähnlichen Resultaten, indem in seinen Versuchen die künstlichen Diopside ein bedeutendes Krystallisationsvermögen zeigten.

Bezüglich der Korrosionserscheinungen ist es auffallend, daß dieselben in den natürlichen Mineralgemengen stärker hervortreten als in den künstlichen Schmelzen. Die Korrosion wird durch zwei Faktoren verursacht: einmal durch die bei der Krystallisation freiwerdende Wärmemenge, das andere Mal durch die lösenden Eigenschaften des später erstarrenden Glases. Dieses Glas kann nun infolge anderer chemischer Zusammensetzung und durch seinen Fe-Gehalt länger

¹ C. Doelter, Über die Schmelzpunkte der Silikate (1906).

im flüssigen Zustand verharren und aus diesem Grunde auch länger auf die in ihm eingebetteten Krystalle einwirken, als dies bei künstlich hergestellten Schmelzen der Fall ist, da in diesen die Temperatur rascher sinkt, wie die Abkühlungskurven lehren. In sehr glasreichen Schmelzen ist die Korrosion natürlich am weitesten vorgeschritten.

Was die Schmelz- und Erstarrungskurven betrifft, so liegen die Schmelzpunkte der krystallinen Gemenge und Gläser bei den künstlichen Schmelzen höher als bei den natürlichen Mineralgemengen. Die Schmelzpunkte der krystallinen Gemenge liegen in allen Versuchsreihen auf einer mehr oder weniger geraden Linie, während die der Gläser eine bedeutende Erniedrigung unter die Schmelzpunkte der Komponenten zeigen.

In der Reihe Labrador-Diopsid erfolgte Krystallbildung bei einer Temperatur von 1120 bis 1190°, in der Reihe Labrador-Nephelin von 1120 bis 1200°.

Während in der ersten Reihe bei den künstlichen Schmelzen vollständige Erstarrung bei zirka 1040° eintrat, blieben die natürlichen Gemenge noch bis ungefähr 1000° weich. Oberhalb 1125° konnte bei letzteren noch keine Ausscheidung bemerkt werden; bei den künstlichen trat sie jedoch schon bei 1150° ein. In der Reihe Labrador-Nephelin war der tiefste Punkt vollständiger Erstarrung bei den chemischen Mischungen 1050°, bei den natürlichen 950°; der oberste Punkt für die Ausscheidung bei den ersteren 1140°, bei den natürlichen 1110°.

Wir sehen also, daß in den künstlichen Schmelzen die Ausscheidung relativ früher beginnt, die größere Viskosität aber die Krystallbildung wieder stark behindert. Wir können ferner beobachten, daß die Krystallausscheidung bei beiden Reihen der chemischen Mischungen früher begann, als die im elektrischen Vertikalofen bestimmten Punkte angeben, was insoferne natürlich erscheint, als die ersten Krystalle sich schon bilden, solange das Magma noch flüssig ist.

Vergleichen wir nun noch die Zeittemperaturkurven der natürlichen und künstlichen Mischungsreihen, so können wir trotz der vielen Faktoren, welche die Anwendung der Theorie auf Silikate einschränken, immerhin so viel aus den-

selben entnehmen, daß, abgesehen davon, daß die Kurven bei den natürlichen Gemengen etwas weniger steil verlaufen, zu beachten ist, daß bei den chemischen Mischungen sowohl als bei den natürlichen Gemengen Knickpunkte zwar auftreten, welche jedoch in den meisten Fällen zur Bestimmung des Ausscheidungspunktes nicht verwendet werden konnten. Vergleicht man nämlich den unter dem Krystallisationsmikroskop sichtbaren Beginn der Ausscheidung mit den im elektrischen Ofen ermittelten, so fällt derselbe keineswegs immer mit einem Knickpunkte der Kurve zusammen, wenn auch insoferne ein gewisser Zusammenhang existiert, als der Schmelzpunkt und die charakteristischen Erstarrungspunkte in einem Intervall von 100 bis 150° liegen, in welchem besonders die Unterkühlung wirkte.

Ob bei den Silikaten auch jene Teile der Theorie Anwendung finden werden, wonach das eutektische Gemisch durch ein im Verhältnis zu den übrigen Mischungen mehr oder weniger horizontales Kurvenstück charakterisiert sein soll, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Weitere Versuche müssen erst angestellt werden, um diese überaus komplizierten Verhältnisse zu klären.

Den Herren Prof. Dr. C. Doelter und Dr. J. A. Ippen möchte ich auch auf diesem Wege meinen herzlichsten Dank für ihre Hilfe und Anleitung bei der Ausführung dieser Arbeit aussprechen.

Tafelerklärung.

Tafel I.

- Fig. 1. Ägirinsphärolithen.
- › 2. Differentiationserscheinung in einer Labrador-Diopsidschmelze. Die kleinen Nadelchen am Rande sind Labrador.
 - › 3. Labradorkrystalle.
 - › 4. Augitskelette.
 - › 5. Künstliche Diopsidnadeln.

Tafel II.

- Fig. 6. Labradorskelette.
- › 7. Wachstumsformen von künstlichem Nephelin.
 - › 8. Korrodierte Labradornadeln.
 - › 9. Schlierenbildung in einer fluidal struierten Ägirin-Nephelinschmelze.
 - › 10. Absonderung in eine Fe-reiche dunkle Glas- und eine Fe-freie kristallinische Partie von langen Labradornadeln.
-

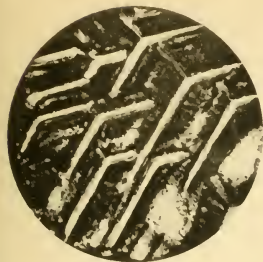


Fig. 6

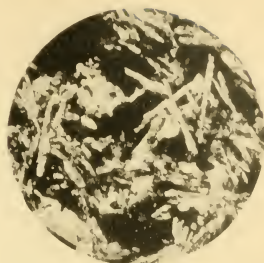


Fig. 8



Fig. 10



Fig. 7

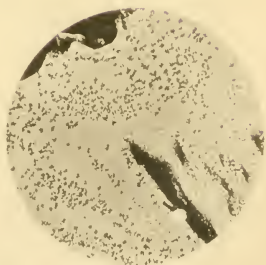


Fig. 9

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.



Fig. 1



Fig. 3



Fig. 5

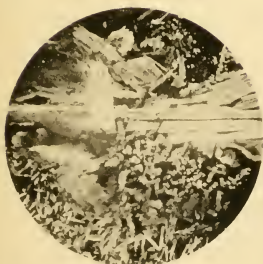


Fig. 2



Fig. 4

Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: [117](#)

Autor(en)/Author(s): Dittler Emil

Artikel/Article: [Die Erstarrungskurven einiger Silikatschmelzen 579-619](#)