© Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Ueber den Einfluss der Viskosität bei Silikatschmelzen.

Von **C. Doelter.**

In früheren Arbeiten [1] machte ich auf den Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit und des Kristallisationsvermögens bei der Ausscheidung der Silikate aufmerksam. Die Möglichkeit, Glas zu bilden, hängt hauptsächlich von diesen Eigenschaften ab in Verbindung mit der Viskosität der Schmelzen [2]. Wenn die Erstarrungspunkte der betreffenden Verbindungen tief unter jenen Punkten liegen, bei denen der Viskositätsgrad ein größerer wird, so können sich in einer derartigen viskosen Schmelze keine Kristalle mehr bilden, der Einfluß der Kristallisatoren ist daher hauptsächlich in der Viskositätsverminderung der Schmelze gelegen.

Der Einfluß der Viskosität ist aber überhaupt ein sehr bedeutender, und er beherrscht die ganzen Verhältnisse der Silikatschmelzen; infolge der Viskosität macht sich hier der Einfluß des Mediums geltend und dieser besteht in einer Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche sich auch äußert als Lösungsgeschwindigkeit, Kristallisations- und Schmelzgeschwindigkeit, Diffusionsgeschwindigkeit etc. Alle diese Größen sind um so geringer, je größer die Viskosität ist. Übersättigungen werden also in Silikatschmelzen nur sehr langsam aufgehoben, die Viskosität bewirkt Übersättigung.

Vergleicht man Legierungen und Silikatschmelzen, so ergibt sich der Unterschied, daß bei letzteren die Ausscheidung nicht wie bei ersteren hauptsächlich nach dem eutektischen Schema erfolgt, wie J. Vogt irrtümlich annahm. Die Ursachen des abweichenden Verhaltens sind hauptsächlich durch die Viskosität bedingt.

Ein Ausnahmefall kann nur für solche Silikate eintreten, bei welchen die Viskosität geringer und daher auch die Übersättigung

[1] Sitzungsber. Wiener Akad. 1904. **113**; 1905. **114**.
[2] Vergl. G. Tammann, Z. f. Elektrochemie 1904.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

geringer ist; solche Verbindungen haben dann auch größere Kristallisationsgeschwindigkeit. Zu diesen scheinen namentlich jene Schlackenmineralien, die Vogt studiert hat, zu gehören, aber diese verhalten sich eben nicht so wie die meisten gesteinsbildenden Mineralien. Die Schlackenmineralien: Melilith, Akermanit, Fayalit, Rhodonit u. a. sind weit weniger viskos, und haben daher auch größere Kristallisationsgeschwindigkeit, die Unterkühlung kann geringer sein.

Vogt hat den Einfluß der Viskosität und der daraus resultierenden Übersättigung bei Gesteinen unterschätzt und ist daher bezüglich der Ausscheidungsfolge zu dem nicht richtigen Resultate gelangt, daß diese nur von der chemischen Zusammensetzung abhänge. Daß das nicht der Fall ist, zeigen sowohl die Gesteine selbst als die entsprechenden Schmelzversuche mit gesteinsbildenden Mineralien.

Von großer Wichtigkeit ist aber vor allem die Bestimmung der Erstarrungs- und Schmelzpunkte. Es fragt sich nun, ob man diese überhaupt so genau bestimmen kann, daß sie verwertbar sind, da doch verschiedene Beobachter sehr große Unterschiede erhielten. So erhielten Joly, Cusack, Vogt und ich ziemlich übereinstimmende Resultate. Brun gewinnt um 100—150° höhere Punkte. Allen und Day erhalten für die Plagioklase noch viel höhere Punkte. Dagegen ist bei fast allen Beobachtern die Reihenfolge doch eine übereinstimmende. Letztere ist nun jedenfalls das wichtigere. Die absoluten Schmelzpunkte sind also keine übereinstimmende, wohl aber ihre Reihenfolge. Die Verschiedenheit der erhaltenen Punkte hängt ab 1) von dem angewandten Material. 2) von der Bestimmungsmethode, 3) von der Definition des Schmelzpunktes [1]. Die meisten Beobachter operierten mit Mineralien selbst, einige mit künstlich dargestellten, erstere sind aber insofern wichtiger, als wir ja in der Natur keine sogen. reinen Silikate haben, anderseits können letztere theoretisch doch wichtig sein. Die Schmelzpunkte der künstlichen Mineralien sind nun jedenfalls in manchen Fällen höher als die ersteren, wie der Vergleich der erhaltenen Resultate zeigt.

Die Differenzen können gering, oft aber auch sehr bedeutend sein. Der natürliche Labrador z. B. ist ziemlich leicht schmelzbar, und bei 1260° jedenfalls geschmolzen, während künstlicher nach Allen und Day erst bei 1360° schmelzen soll, doch dürften hier vielleicht noch andere Ursachen für den hohen Schmelzpunkt vorliegen. Ferner ist auch die Methode der Temperaturmessung von Wichtigkeit, verschiedene Methoden geben auch bei demselben Beobachter Unterschiede von 20—50° [2].

---

[1] Vergl. C. Doelter, Silikatschmelzen III.

[2] C. Doelter, Silikatschmelzen I, Sitzungsber. Wiener Ak. 1904.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Endlich ist von Wichtigkeit die Definition des Schmelzpunktes, welchen manche Forscher als den Verflüssigungspunkt definieren, während ich den Punkt annehme, bei dem die kristallisierte Phase in die amorphe übergeht [1] und beide vorhanden sind; dieser Punkt ist am besten auf optischem Wege eruierbar, die thermische Methode ist unsicherer.

Die wenigsten Mineralien zeigen einen scharfen reinen Schmelzpunkt, sondern ein oft recht großes Intervall. Wo dieses wie bei Augiten klein ist, sind die Differenzen verschiedener Beobachter gering, wo sie wie bei Feldspäten, Leucit sehr groß sind, sind die Differenzen enorme. Betrachtet man als Schmelzpunkt den Punkt vollkommener Flüssigkeit, so liegen die Punkte bei den letztgenannten Körpern um 100—150° höher als der Anfang des Schmelzens. Darin liegt also ein Hauptgrund der Differenzen, denn Orthoklas, Albit, Anorthit, Leucit werden schon weit früher glasig als sie ganz flüssig werden. Im allgemeinen gehen aber die Kurven für den untersten und den obersten Punkt ziemlich parallel.

Von großem Einflusse ist die Viskosität auf die Ausscheidungsfolge. Was nun die **Ausscheidungsfolge** anbelangt, so verweise ich auf meine früheren Arbeiten; zahlreiche neue Kristallisationsversuche bestätigen im allgemeinen die Rosenbusch'sche Kristallisationsfolge, und etwaige Ausnahmen, wie sie J. Vogt anführte, können diese nicht umstürzen. Viel richtiger ist es, die Gründe aufzusuchen, warum jene Regel existiert, als sie einfach aus theoretischen Rücksichten umstoßen zu wollen. Vor allem will ich aber die Methoden besprechen, vermittelst welcher die eutektische Mischung aufgefunden werden kann. Durch Zusammenschmelzen kristalliner Gemenge kommt man im allgemeinen nicht zu einem Resultat, weil infolge der äußerst geringen Lösungsgeschwindigkeit bei kristallinen Gemengen die Schmelzkurve eine langsam aufsteigende, ohne deutlichen Knickpunkt ist; dies ist die Regel, doch zeigen einzelne Gemenge, namentlich Mischungen mit Albit und Nephelin als Komponenten zum Teil auch einen eutektischen Punkt.

Was aber vom theoretischen Standpunkt sehr merkwürdig ist, ist das Verhalten der Gläser, wie es das Experiment zeigt. Theoretisch sollten diese Gläser alle fast denselben Anfangsschmelzpunkt haben, Hunderte von Versuchen haben aber gezeigt, daß die Schmelzpunkte (richtiger Erweichungspunkte) der Gläser mit der chemischen Zusammensetzung wechseln, was übrigens die Praxis schon lange verwertet. Die glasigen eutektischen Mischungen zweier Silikatkomponenten haben ein sehr kleines Schmelzintervall und verhalten sich wie eine eutektische Mischung bei Legierungen.

[1] Silikatschmelzen III, Sitzungsber. Wiener Ak. 1905.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Es fragt sich nun, ob solche Schmelzpunkte von Gläsern überhaupt Wert haben, die Erfahrung lehrt uns, daß dies bezüglich des Anfangspunktes wirklich der Fall ist, weil bei Bestimmung der Schmelzkurve verschiedener Mischungen bei wechselnder Konzentration sich regelmäßige Kurven ergeben, und die Mischungen mit niedrigstem Schmelzpunkt, welche also der eutektischen Mischung entsprechen, ein sehr geringes Schmelzintervall haben. Um aber jedem Einwand zu begegnen, daß diese Schmelzpunkte, insbesondere der untere, von geringer Bedeutung seien, habe ich die Aufgabe, die Schmelz- und Erstarrungspunkte der binären und ternären Mischungen zu bestimmen, nach verschiedenen Methoden neuerdings aufgenommen, wobei sowohl mit Mineralien als auch mit chemischen Mischungen gearbeitet wurde. Über 150 Versuche mit verschiedenen Mineralgemengen bestätigen nun die früheren Resultate.

Ich habe jetzt durch Kombination der früher angewandten Methode mit der thermischen bei einer großen Anzahl von Mischungen von 2 und 3 Komponenten folgende Kurven bestimmt: Erstens den unteren Erweichungspunkt der Gläser, zweitens den obersten Punkt, drittens den Anfangspunkt des Schmelzens kristalliner Mischungen, viertens den oberen Punkt des Schmelzens kristalliner Mischungen, fünftens den ersten Punkt des Erstarrens (oder erste Kristallbildung), sechstens den letzten Erstarrungspunkt (letzte Kristallbildung). Hierbei ist zu bemerken, daß sich die Punkte 1, 3, 5, 6 ziemlich genau bestimmen lassen, 4 ist sehr schwer und eigentlich nur unter dem Mikroskop bestimmbar, der Punkt 2 ist subjektiver, aber trotzdem nicht wertlos. Es zeigt sich nun, daß die Kurven 1—5 sehr oft parallel gehen, die Kurve 4 aber wegen der Schwierigkeit der Bestimmung oft abweicht. Was die Kurve 6 anbelangt, die eigentlich die wichtigste wäre, so ist sie sehr von der Unterkühlung abhängig und sie verläuft nicht immer ganz regelmäßig, weil eben die Unterkühlung doch von mehreren Faktoren abhängt. Am besten stimmen von den Kurven 1, 2, 5 überein. Hierbei zeigt sich sehr oft, daß die Intervalle bei den Gläsern oder die Schmelzpunktintervalle kleiner sind als die Erstarrungsintervalle und daß sehr häufig der untere Schmelzpunkt 1 mit 5 übereinstimmt. In den Formeln wäre daher dieser Erstarrungspunkt einzusetzen und das zeigt, daß der untere Schmelzpunkt der Gläser von Wichtigkeit ist, und nicht, wie Vogt[1] meint, ein beliebiger Punkt.

Eine große Anzahl neuer Beobachtungen, die noch nicht veröffentlicht sind und bei denen nach verschiedenen Methoden, sowohl unter Anwendung der optischen als auch der thermischen, und

[1] Silikatschmelzlösungen II. Christiania 1904.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

durch direkte Beobachtung der Erstarrung und des Schmelzens, vorgegangen wurde, haben immer wieder mit vereinzelten Ausnahmen die konstante Reihenfolge der Ausscheidung und nicht eine wechselnde, wie J. Vogt meinte, ergeben. Letzterer hat meine früheren Bestimmungen der entektischen Punkte in Zweifel gezogen, ich habe aber nach seiner eigensten Methode die entektischen Mischungen berechnet und die Ausscheidungsfolge durch Kristallisationsversuche verglichen, aber auch dann ergab sich fast immer wieder die konstante Reihenfolge der Ausscheidungen, die besonders von dem Kristallisationsvermögen abhängig ist, natürlich nicht ausschließlich, sondern sie ist die Resultierende einer Anzahl von Faktoren, welche ich bereits in früheren Arbeiten angeführt habe, und auf die ich daher nicht zurückzukommen brauche. Von großer Wichtigkeit ist dabei die Kristallisationsgeschwindigkeit und das durch Unterkühlung infolge der Viskosität herbeigeführte labile Gleichgewicht.

So erwähne ich den Fall Labradorit-Augit. Hier scheidet sich meistens zuerst etwas Augit, dann Labradorit, schließlich wieder Augit ab. Bei Mischungen mit Magnetit und Olivin trifft ähnliches zu, und findet hier eine wechselnde Ausscheidungsfolge statt. Das labile Gleichgewicht scheint sich sehr häufig einzustellen. H. A. Miers hat neulich auch die Wichtigkeit des labilen Gleichgewichts gezeigt.

Der Unterschied der Schlackenmineralien: Hexagonales Kalksilikat, Fayalit, Melilith, Akermanit und der eigentlichen gesteinsbildenden Mineralien ist also der, daß jene geringere Viskosität und viel größeres Kristallisationsvermögen resp. größere Kristallisationsgeschwindigkeit besitzen, sie stehen hierin also zwischen Legierungen und den Gesteinssilikaten, trotzdem ist aber auch bei ihnen die Unterkühlung sehr merkbar; immerhin wäre es aber bei einigen davon möglich, daß sie eher sich dem entektischen Schema fügen, als solche, bei denen die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr klein ist, und die daher entweder ausbleiben oder sich zuletzt abscheiden und da dann die Unterkühlung geringer ist, könnte das labile Gleichgewicht seltener vorkommen, aber man kann die Verhältnisse solcher Schlacken nur in beschränktem Maße auf die Gesteine übertragen. Auffallend ist auch der Umstand, daß weder in der Natur noch bei künstlichen Schmelzen entektische Struktur bei entektischen Mischungen sich allgemein einstellt, denn dies ist sogar selten. In einer früheren Abhandlung[1] habe ich gezeigt, daß bei solchen entektischen Mischungen das Erstarrungsintervall niemals null, sondern zwar verhältnismäßig kleiner, aber immer noch ein merkliches ist. Es geht also die Abscheidung nicht plötz-

[1] Silikatschmelzen III, Sitzungsber. k. Akad. Wien. 114. 1905.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

lich vor sich, dazu müßte übrigens auch vom theoretischen Standpunkt die Lehre vom Eutektikum der Kristallisationsgeschwindigkeit aller Komponenten gleich und überdies sehr groß sein, was ja zumeist nicht zutrifft. Die reine Eutektstruktur kommt hauptsächlich bei Quarz-Feldspat, also nicht in trockenem Schmelzfluß vor, wo die Viskosität gering ist; bei anderen Silikaten zeigen sich in trockenem Schmelzfluß höchstens, wenn auch nicht häufig, Anklänge an Eutektstruktur.

Die Kristallform der Nickelblüte.

(Nach kristallographischen Messungen am Cabrerit.)

Von **A. Sachs** in Breslau.

Die reine Nickelblüte (der Annabergit) ist bisher (vergl. Bauer, Lehrbuch der Mineralogie 1904. p. 816) nicht in deutlichen Kristallen, sondern nur in Form grüner erdiger kristallinischer Beschläge auf Chloanthit, Rotnickelkies und anderen Nickelmineralien bekannt. Eine etwas deutlicher kristallisierte Varietät der Nickelblüte: der magnesium- und auch etwas kobalthaltige Cabrerit gestattete ebenfalls bisher keine sicheren kristallographischen Messungen, nur aus Spaltungslamellen, begrenzt von zwei sich unter $54\frac{2}{3}$—55^0 durchschneidenden Flächen, sowie aus den optischen Verhältnissen hatten Des Cloizeaux und Damour (Bull. d. l. société min. d. France Oct. 1878. p. 75—77) auf Isomorphie mit der Kobaltblüte geschlossen.

Es gelangte nun kürzlich durch die Mineralienniederlage der K. S. Bergakademie zu Freiberg an das Mineralogische Universitätsinstitut zu Breslau ein Cabreritvorkommen von Laurium in Griechenland, dessen Untersuchung der Direktor des Instituts, Herr Prof. Dr. Hintze, mir freundlichst gestattete, wobei es mir gelang, kristallographische Messungen am Cabrerit zu erreichen. Es wurde zunächst eine chemische Analyse der in grauem Kalkstein eingewachsenen und vielfach von Kalkspatkristallen begleiteten Cabreritkristalle vorgenommen. Bereits 1863 hatte Ferber (Berg- und Hüttenm. Ztg. p. 306) den Cabrerit aus der Sierra Cabrera in Spanien chemisch vollkommen richtig fixiert, wie die von A. Frenzel (N. Jahrb. f. Min. etc. 1874. p. 683) angestellte Analyse bestätigte. Das Vorkommen von Laurium hatte Damour (l. c.) analysiert.

Es seien hier zum Vergleiche die von mir gefundenen Analysenzahlen mit denen von Ferber, Frenzel und Damour zusammengestellt:

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1906

Band/Volume: 1906

Autor(en)/Author(s): Doelter Cornelius

Artikel/Article: Ueber den Einfluss der Viskosität bei Silikatschmelzen. 193-198