

emanationen mit der Höhe im Gestein wirksamer wurden, sei es, daß sie infolge Zunahme der Lösungen an radioaktiven Substanzen intensiver wurden, sei es, daß sie infolge niederer Temperatur in den höheren Regionen kräftigere Färbung erzeugten, als in den tieferen heißeren Regionen. Es wäre interessant, die Bergkristalle und hellen Rauchquarze dieses von KOENIGSBERGER untersuchten Vorkommens auf ihr Verhalten gegen Radiumstrahlen zu prüfen; ob der Bergkristall unter ihrer Einwirkung farblos bleibt oder braun wird<sup>1</sup>, und ob der licht gefärbte Rauchquarz dunkler wird. Blicke der Bergkristall farblos, so würde daraus zu folgern sein, daß ihm der Stoff, welcher den Quarz unter dem Einfluß von Radiumstrahlen braun färbt, fehlt. Würde er dagegen braun werden, so enthielte er diesen Stoff; die Radiumstrahlen wären aber in der Natur bei ihm nicht wirksam geworden, vielleicht weil in seinem Verbreitungsbezirk die Temperatur über der Entfärbungstemperatur lag, oder vielleicht weil die Emanationen bei dieser hohen Temperatur zu schwach waren. Hieraus ginge weiter hervor, daß die Radiumemanationen nach der Entstehung des Bergkristalls nicht mehr wirksam waren, daß also auch der Rauchquarz während seiner Entstehung die braune Farbe angenommen hätte.

### Thermische Analyse des Systems $K_2SO_4$ — KF.

Von B. Karandéeff aus Moskau.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die in letzten Jahren über das Verhalten gemischter Schmelzen verschiedener Salze bei höheren Temperaturen ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß die Fähigkeit, Mischkristalle und Doppelsalze zu bilden, in weitgehendem Maße von Druck und Temperatur abhängt. Es genügt hier der Hinweis auf das Verhalten der Mischungen von Haloidsalzen und Sulfaten von K und Na, die früher als nicht isomorph betrachtet wurden, jedoch bei höheren Temperaturen eine stetige Reihe von Mischkristallen bilden<sup>2</sup>. Zu erwähnen sind auch die eigenartigen Erscheinungen, daß die Sulfate und Nitrate von Metallen der ersten Gruppe bei höheren Tem-

<sup>1</sup> Mancher Bergkristall bleibt farblos, anderer wird schwach braun. Vergl. D. BERTHELOT, Compt. rend. 1907. 145. 818 und C. DOELTER, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Cl. Bd. CXVII. Abt. I. Dezember 1908, p. 1285 (11 des Sep.-Abz.).

<sup>2</sup> KURNAKOW und ŽEMČUŽNYI, Journ. de la Soc. phys.-chim. russe. 37. 230. 1905. Zeitschr. f. anorg. Chem. 52. 186. 1907. — R. NACKEN, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXIV. 1. 1907.

peraturen Verbindungen bilden, die nur innerhalb eines Temperaturintervalles bestandfähig sind und bei Abkühlung zerfallen<sup>1</sup>.

Von diesem Standpunkt scheint es interessant zu sein, die Systeme zu untersuchen, die aus Salzen von Metallen der ersten

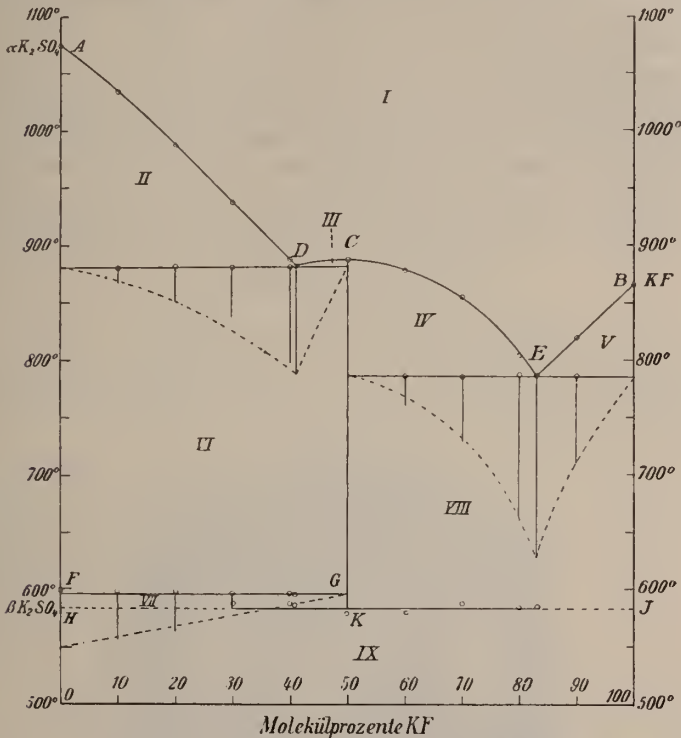


Fig. 1. Temperatur-Konzentrationsdiagramm des Systems  $K_2SO_4 - KF$ .

- I. Existenzgebiet homogener flüssiger Schmelzen.  
 II. Gleichgewichtsgebiet von Schmelzen und  $\alpha-K_2SO_4$ .  
 III. IV. " " " "  $K_2SO_4 \cdot KF$ .  
 V. " " " "  $KF$ .  
 VI. Existenzgebiet von Gemengen  $\alpha-K_2SO_4 + K_2SO_4 \cdot KF$ .  
 VII. " " " "  $\beta-K_2SO_4 + K_2SO_4 \cdot KF$ .  
 VIII. " " " "  $K_2SO_4 \cdot KF + KF$ .  
 IX. " " " "  $\beta-K_2SO_4 + KF$ .

Gruppe mit verschiedenen Säuren bestehen. In dieser Notiz sind zunächst die Ergebnisse der Untersuchung des Systems  $K_2SO_4 - KF$  dargestellt.

<sup>1</sup> R. NACKEN, l. c. — J. VAN EYK, Zeitschr. f. phys. Chem. 51. 726. 1905.

Die Komponenten KF und  $K_2SO_4$  und die aus ihnen hergestellten Mischungen verschiedener Zusammensetzung wurden im Platintiegel geschmolzen<sup>1</sup> und ihre Abkühlung unter beständigem Rühren mittels eines Thermoelements (Pt — Pt Rh) und eines Zeiger-Galvanometers nach DEPREZ-D'ARSONVAL von Siemens & Halske verfolgt. Die Angaben des Thermoelements wurden nach der Erstarrungstemperatur ( $630^{\circ}$ ) von chemisch reinem Antimon von KAHLBAUM korrigiert. Die aus den Abkühlungskurven ermittelten Werte für Erstarrung und Umwandlung sind in der Tabelle vereinigt und durch das Temperaturkonzentrationsdiagramm (Fig. 1) anschaulich gemacht. Die Dauer der eutektischen Haltepunkte sind auf 30 g der Schmelze berechnet.

Die Erstarrungstemperaturen<sup>2</sup> der reinen Komponenten wurden bestimmt für

$$\begin{array}{l} K_2SO_4 \text{ zu } 1074^{\circ} \text{ und für} \\ KF \text{ zu } 867^{\circ}. \end{array}$$

Als Umwandlungspunkt des  $K_2SO_4$  wurde im Mittel  $599^{\circ}$  gefunden<sup>2</sup>.

Temperatur-Konzentrationsdiagramm des Systems  
 $K_2SO_4$  — KF.

Molekül % KF	Gewichts- % KF	Beginn der Erstarrung	Eutektische Kristalli- sation	Zeitdauer der eutektischen Kristalli- sation	Umwand- lungs- Temperatur von $K_2SO_4$	Zersetzungs- Temperatur des Doppelsalzes	Zeitdauer der Umwandlung von $K_2SO_4$
0	0	$1074^{\circ}$ A	—	(110) Sek.	$599^{\circ}$ F	—	140 Sek.
10	3,6	1034	$880^{\circ}$	28	598	—	125
20	7,7	987	882	72	599	—	112
30	12,5	938	881	120	596	$588^{\circ}$	42
40	18,2	887	882	246	596	588	10
41	18,7	883 D	883	278	595	586	10
50	25,0	887 C	—	(234)	—	$578^{\circ}$ K	—
60	33,3	878	786	92	—	578	—
70	43,7	855	786	176	—	587	—
80	57,1	804	789	377	—	584	—
83	62,1	788 E	788	480	—	585	—
90	75,2	819	786	225	—	—	—
100	100	867 B	—	(330)	—	—	—

<sup>1</sup> Der dafür benutzte Ofen ist von NACKEN (l. c.) beschrieben.

<sup>2</sup> Vergl. die von anderen Autoren ermittelten Werte, sowie die betreffende Literatur: Handbuch d. anorg. Chemie. Herausg. von Abegg & Auerbach. II. 1908. 341 u. 377. Außerdem R. NACKEN (l. c.) und KURNAKOW u. ZEMČUŽNYI; Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 186. 1907.

## Die Erstarrungskurven ADCEB.

Das Existenzgebiet I der in allen Verhältnissen mischbaren Schmelzen wird durch die Erstarrungskurve ADCEB begrenzt, die durch die eutektischen Punkte D bei  $883^\circ$  und E bei  $788^\circ$  in drei Zweige zerlegt wird. Längs AD scheidet sich  $\alpha\text{-}K_2SO_4$  ab, längs BE Kaliumfluorid. Der Zweig DCE besitzt ein Maximum C bei  $887^\circ$ , dessen Lage einer Schmelze mit 50 Mol.-Proz. Kaliumfluorid entspricht. Hieraus geht hervor, daß sich auf DC und CE bei der Erstarrung ein Doppelsalz abscheidet, dem die Formel  $KF \cdot K_2SO_4$  zukommt. Es entspricht also die Erstarrungskurve dem Falle, wo die Komponenten in flüssigem Zustande vollkommen mischbar sind, bei der Erstarrung sich jedoch vollständig unter Bildung eines Doppelsalzes entmischen. Die Gebiete VI und VIII stellen Felder dar, in denen Doppelsalz in Gemengen neben  $\alpha\text{-}K_2SO_4$  bzw. neben KF besteht.

Das Doppelsalz  $K_2SO_4 \cdot KF$ .

Die Erstarrungskurven von Schmelzen dieser Zusammensetzung zeigen Haltepunkte bei  $887^\circ$  (C); der weitere Verlauf ist stetig

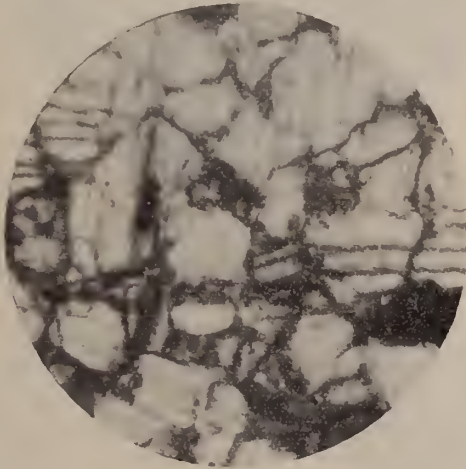


Fig. 2. Dünnschliff einer geschmolzenen Mischung aus 50 Mol.-Proz.  $K_2SO_4$  und 50 Mol.-Proz. KF. Gekr. Nicols. Vergr. 85.  $K_2SO_4$  und KF bilden ein Doppelsalz von der Zusammensetzung  $K_2SO_4 \cdot KF$ , das nur im Temperaturintervall  $887^\circ$  (Erstarrungspunkt) bis  $578^\circ$  beständig ist. Unterhalb dieser Temperatur zerfällt die Verbindung in ihre Komponenten. In der Figur ist  $K_2SO_4$  durch seine Doppelbrechung und seine typische Lamellierung (siehe Fig. 3) deutlich neben dem isotropen KF zu erkennen.

bis  $578^\circ$  (K), wo ein schwacher, aber in jedem Falle bemerkbarer Knick auftritt. Bis ca.  $70^\circ$  verlaufen die Kurven wieder stetig.

Der Knick bei  $578^{\circ}$  kann entweder durch eine Umwandlung oder durch Zersetzung des Doppelsalzes in seine Komponenten hervorgerufen sein. Das trübe, porzellanartige Aussehen der abgekühlten Schmelze zeigt ebenfalls, daß das aus dem Schmelzfluß gebildete Doppelsalz bei niedrigeren Temperaturen eine Veränderung erleidet.

Die Vermutung, daß sich das Doppelsalz in seine Komponenten zersetzt, gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Beobachtung, daß Dünnschliffe der entsprechenden Mischung (s. Fig. 2) deutlich aus zwei Bestandteilen aufgebaut sind, von denen der überwiegende, dem reinen  $K_2SO_4$  (Fig. 3) ganz ähnlich, durch Doppelbrechung

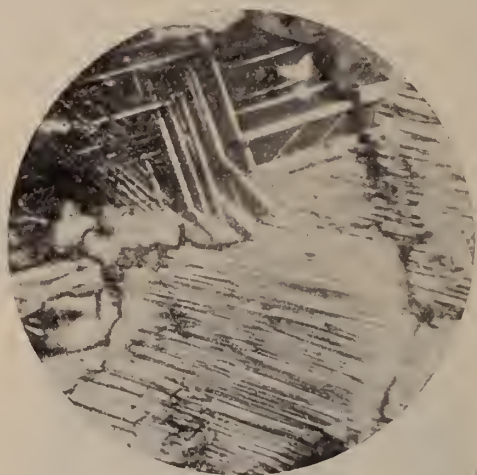


Fig. 3. Dünnschliff von geschmolzenem Kaliumsulfat Gekr. Nicols. Vergr. 75. Die Figur zeigt deutlich die typische Lamellarstruktur, die infolge der Umwandlung bei  $599^{\circ}$  auftritt.

und durch viele Zwillingslamellen kenntlich ist. Der andere Teil ist einfachbrechend. Die Schmelze zerfließt allmählich an der Luft, wie das reine Kaliumfluorid.

Schließlich blieben Versuche, das Doppelsalz aus gemischten wässrigen Lösungen in Thermostaten bei  $55-58^{\circ}C$  kristallisiert zu erhalten, erfolglos.

Daraus folgt, daß das Doppelsalz nur zwischen  $887^{\circ}$  und  $578^{\circ}$  beständig ist; bei niedrigeren Temperaturen zersetzt es sich in seine Komponenten. Analoge Fälle bieten das Doppelsalz  $TlNO_3 \cdot AgNO_3$  vermutlich (J. v. EYK, l. c.) und die Doppelsalze  $2Li_2SO_4 \cdot 3Na_2SO_4$  und  $2Li_2SO_4 \cdot 3Ag_2SO_4$  (R. NACKEN, l. c.)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Wahrscheinlich hängt die Unbeständigkeit des Doppelsalzes  $K_2SO_4 \cdot KF$  von der Umwandlung des  $K_2SO_4$  bei  $599^{\circ}$  ab. Das schwach ausgeprägte Maximum (C) weist vielleicht auch auf diese Unbeständigkeit hin.



## Die Umwandlungsgrade FG.

Die bei der Umwandlungstemperatur des reinen Kaliumsulfats bei 599° verlaufende Gerade FG bestätigt, daß Mischfähigkeit zwischen  $\alpha$ -Kaliumsulfat und Doppelsalz nicht vorliegt. Unterhalb FG liegt das Existenzfeld VII für Gemenge  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + KF · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## Die Zersetzungsgerade HKJ.

Die der Zersetzungstemperatur des Doppelsalzes entsprechenden Knicke sind auf den Abkühlungskurven nur undeutlich ausgeprägt. Sie beginnen erst bemerkbar zu werden auf der Kurve, die einer Mischung von 30 Mol.-Proz. KF entspricht und sind bei Schmelzen, die mehr als 83 Mol.-Proz. KF enthalten, schon nicht mehr wahrzunehmen. Die Wärmetönung, welche die Zersetzung begleitet, ist zu gering, um die Zeitdauer der Haltepunkte zu bestimmen. Auch infolge des Zerfließens der Schmelze ist es nicht gelungen, die Zersetzungstemperatur auf optischem Wege näher zu bestimmen.

Herrn Prof. Th. LIEBISCH, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, und Herrn Dr. R. NACKEN, der mir bei ihrer Ausführung stets hilfreich zur Seite stand und mir wertvolle Förderung angedeihen ließ, spreche ich hiermit meinen herzlichsten Dank aus.

Min.-petrogr. Inst. d. Universität Berlin, August 1909.

**Ein Beitrag zur Kenntnis der Stufe des Ammonites  
(Stephanoceras) Blagdeni.**

Von Bergassessor **F. Baum**, Dortmund.

Unter dem Namen „Bruchfeld von Zabern“ faßt man das mesozoische Hügelland zusammen, das sich östlich von der Stadt Zabern in Unter-Elsaß ausdehnt und in der Grabenversenkung des Rheins eine Ausbuchtung nach Westen bildet. Hervorragende Punkte in diesem Bruchfeld sind der kleine und große Bastberg bei Buchsweiler in Höhe von 326 und 324 m über NN. Beide liegen in der Grabenversenkung des Rheins, etwa 4 km östlicher Richtung vom Buntsandstein der Vogesen.

Durch das Zusammentreffen der Vogesen als Gebirge mit dem Bruchfeld von Zabern als Hügelland wird die Gegend nach ihrer Oberflächengestaltung und ihrem geologischen Aufbau in zwei charakteristische, wesentlich voneinander verschiedene Teile getrennt. Am Aufbau der Vogesen beteiligen hier sich ausschließlich Schichten des Buntsandsteins, während die Zusammensetzung des

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1909

Band/Volume: [1909](#)

Autor(en)/Author(s): Karandèeff B.

Artikel/Article: [Thermische Analyse des Systems K2 S04 — KF. 728-733](#)