

4,7 g, auf Phillipsit 5,71 g und auf Biotit 7,4 g. Folglich spaltet sich Kali vom Zeolithenkerne leichter ab als vom solchen des Orthoklas und Leucit, doch unterscheidet er sich nicht stark in seiner Beweglichkeit vom Kali einer Reihe anderer Alumosilikate.

In der mineralogischen Literatur ist schon eine ganze Reihe von Beobachtungen vorhanden über die Verwitterung der Glimmer I. und II. Art. Es wäre sehr interessant, die Vegetationsmethode für die Zwecke des Studiums beider Reihen dieser Gruppe, wegen ihrer komplizierten chemischen Struktur, anzuwenden, um so mehr, da das Kali der Glimmer den Pflanzen zugänglicher ist als das Kali neutraler Alumosilikate. Ebenso verhält sich, wie schon erwähnt, zu den Glimmern *Aspergillus niger*.

Um die Vegetationsmethode für mineralogische Zwecke anwenden zu können, darf selbstverständlich das angewandte mineralische Material keine Zweifel in bezug auf seine Reinheit und Frische erregen. Eine entsprechende Auswahl des Materials ist unumgänglich nötig. Sollte aber ein Mineral in nicht ganz frischem Zustande eingeführt worden sein, so kann man leicht dadurch ganz unvergleichbare Resultate erzielen. Da man leider nicht immer die Gewißheit hat, daß für die Vegetationsversuche frisches Material verwendet wurde, so kann man nur mit Vorsicht die in der Literatur schon vorhandenen Angaben hierüber benutzen. Andererseits wäre es interessant, ein Mineral auf seine verschiedenen Verwitterungsstadien durch die Vegetationsmethode zu untersuchen. Auf solche Weise könnte man feststellen, welche Bedeutung verschiedene Stadien der Verwitterung für die Assimilation der Nährstoffe haben.

Dem Wesen der Sache nach ist die Anwendung der Vegetationsmethode, durch den Bedarf der Pflanze an nur wenigen chemischen Elementen, ausschließlich auf gewisse Minerale beschränkt. Doch gibt es auf diesem begrenzten Gebiete immerhin eine bedeutende Anzahl von mineralogischen Problemen, die durch die Vegetationsmethode gelöst werden können.

Ueber die Umwandlungserscheinungen in Mischkristallen aus Natriumsulfat und Kaliumsulfat.

Von R. Nacken in Berlin.

Mit 4 Textfiguren.

Um die Existenzfelder von Mischkristallen aus Natrium- und Kaliumsulfat mit ihren Beziehungen zum Glaserit und zur Dimorphie der Komponenten zu ermitteln, habe ich¹ schon früher die Vor-

¹ R. NACKEN, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXIV. p. 55. 1907.

gänge bei der Kristallisation und Umwandlung der gemischten Schmelzen untersucht. Ich erhielt mit Hilfe von Abkühlungskurven das Temperaturkonzentrationsdiagramm Fig. 1.

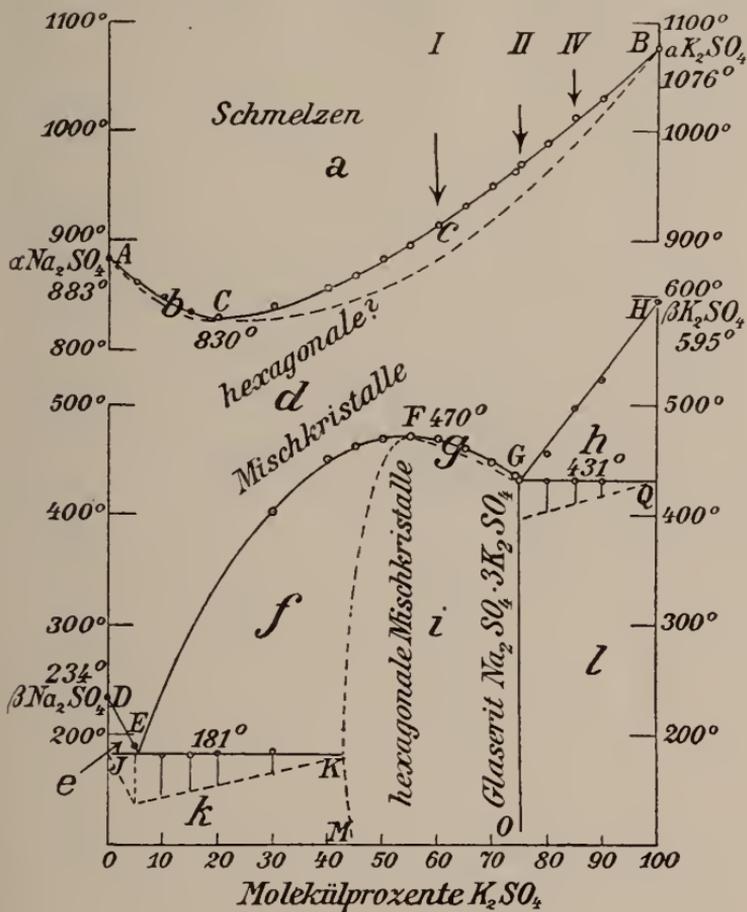


Fig. 1. Erstarrungs- und Umwandlungsdiagramm von Mischungen aus Natrium- und Kaliumsulfat.

- a Existenzgebiet homogener flüssiger Schmelzen.
 d Existenzgebiet von wahrscheinlich hexagonalen Mischkristallen (α - Na_2SO_4 , α - K_2SO_4).
 i Existenzgebiet hexagonaler Mischkristalle vom Glaserittypus.
 b, c Gleichgewicht zwischen Schmelzen a und Mischkristallen d.
 e Gleichgewicht zwischen β - Na_2SO_4 und Mischkristallen d.
 f, g Gleichgewicht zwischen Mischkristallen i und d.
 h Gleichgewicht zwischen Mischkristallen d und β - K_2SO_4 .
 k Gleichgewicht zwischen Mischkristallen i und β - Na_2SO_4 .
 l Gleichgewicht zwischen Glaserit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$) und β - K_2SO_4 .

1. Die Sulfate sind im flüssigen und dem festen Zustande, der unmittelbar auf jenen folgt, unbegrenzt mischbar. Die Gebiete a und d vollständiger Mischfähigkeit werden voneinander getrennt durch die Erstarrungskurve ACB mit der gestrichelten Schmelzkurve, die bei dem Temperaturminimum 830° und 20 Mol.-% K_2SO_4 zusammenfallen. Das Erstarrungsintervall ist bei der Kristallisation einer Schmelze mit ca. 60 Mol.-% K_2SO_4 am größten und beträgt $30-40^{\circ}$. Da die Komponenten $\alpha-Na_2SO_4$ und $\alpha-K_2SO_4$ hexagonal sind, so kristallisieren die Mischungen wahrscheinlich auch im hexagonalen System.

2. Besonderes Interesse verdienen die durch Dimorphie der Komponenten mit gleichzeitiger Bildung der Verbindung $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ hervorgerufenen Umwandlungserscheinungen.

Je nach der Zusammensetzung der Mischkristalle treten auf Abkühlungskurven zwei oder eine Unstetigkeit auf.

Im Konzentrationsbereich von 75 bis etwa 45 Mol.-% K_2SO_4 erhält man bei der Abkühlung nur einen Haltepunkt, dessen Temperatur mit der Zunahme von Na_2SO_4 von 431° , G, bis 470° , F, ansteigt. Es läßt dies schließen auf Umwandlung der Mischkristalle ohne Entmischung. Bemerkenswert ist, daß die Umwandlungskurve ein Maximum, F, besitzt. Daß hier nicht Bildung einer Verbindung vorliegt, suchte ich zu beweisen durch Vergleichung der spezifischen Gewichte. Von einem größten Wert 2,6985 bei 75 Mol.-% nimmt diese Größe kontinuierlich bis 2,6968 bei 45 Mol.-% K_2SO_4 ab, in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von F. M. JAEGER¹, der an Kristallen aus wässriger Lösung eine kontinuierliche Änderung für den Winkel $(10\bar{1}1) : (0001)$ in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung fand.

Es liegt also der seltene Fall vor, daß die Umwandlungskurve von Mischkristallen ein Maximum besitzt. Es wandelt sich demnach der Mischkristall mit ca. 55 Mol.-% K_2SO_4 bei konstanter Temperatur in einen von anderer Kristallform um.

Das Umwandlungsintervall K-reicherer Mischungen ist wohl nur klein, da auf den Abkühlungskurven Knicke hervortreten, die Haltepunkten entsprechen.

Mit wachsendem oder abnehmendem Gehalt an K_2SO_4 zeigen sich auf den Abkühlungskurven je ein Knick und ein Haltepunkt. Aus ihrer Lage ergeben sich die Punkte für die Kurvenäste DE, EF, GH und die Horizontalen JK, GQ.

3. Aus der Tatsache, daß die Mischkristalle i zwischen den rhombischen Sulfaten hexagonale Kristallform besitzen, schloß ich auf die Existenz einer hexagonalen Verbindung. Ich nahm für ihre Zusammensetzung die Formel $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ an, da diese

¹ F. M. JAEGER bei J. H. VAN'T HOFF. Sitzungsber. Berl. Akad. 1903. p. 359.

Mischung das höchste spezifische Gewicht besaß und ans K_2SO_4 -reichen Lösungen neben rhombischem Kaliumsulfat stets Produkte mit 75 Mol.-% K_2SO_4 entstanden.

Diese Verbindung ist mit β - Na_2SO_4 begrenzt mischfähig; nach meinen Beobachtungen enthält der an Natriumsulfat gesättigte Mischkristall bei 181° etwa 56 Mol.-%.

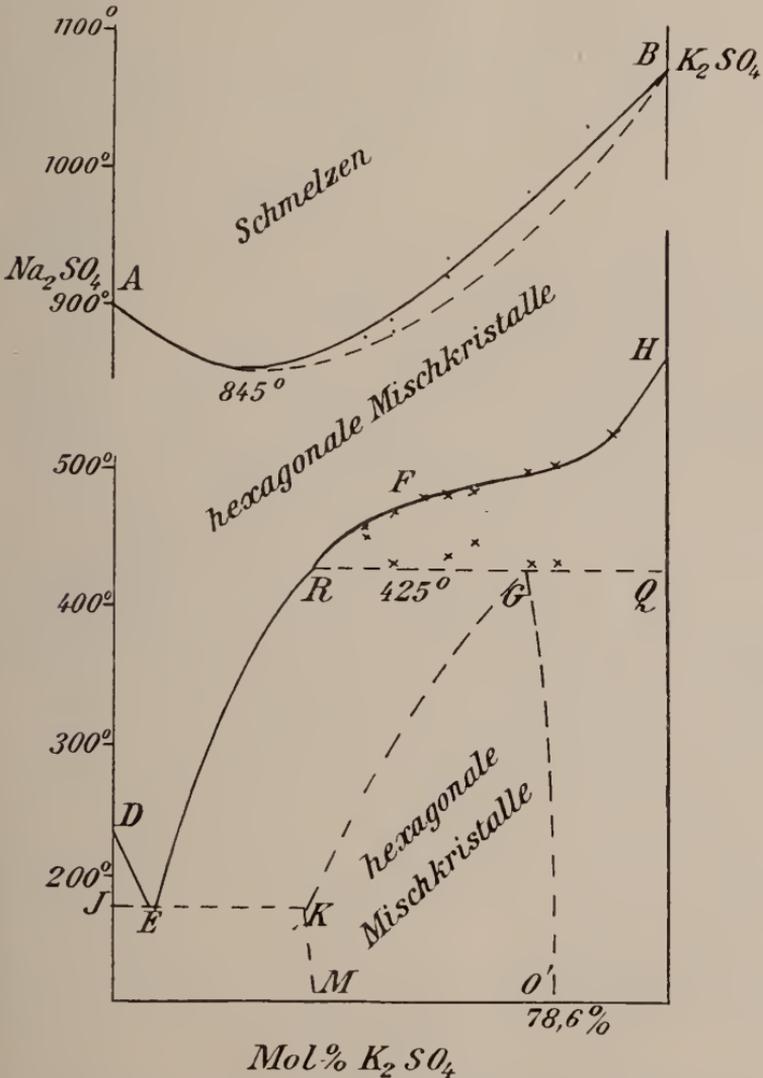


Fig. 2. Erstarrungs- und Umwandlungsdiagramm von Mischungen aus Natriumsulfat und Kaliumsulfat nach E. JAENECKE. Die durch Kreuze bezeichneten Punkte sind von E. JAENECKE beobachtete Umwandlungstemperaturen.

I. Das System Na_2SO_4 — K_2SO_4 ist später nochmals teilweise von E. JAENECKE¹ bearbeitet worden. Sein, auch durch Abkühlungskurven ermitteltes Diagramm zeigt Fig. 2. (In dieser Figur sind nachgetragen die Buchstaben R, M und O.)

Im Verlauf der Erstarrungskurve ABC herrscht Übereinstimmung.

II. Für die Umwandlungsvorgänge stellt er dagegen ein z. T. abweichendes Diagramm auf.

Von 0—30 % K_2SO_4 verwertet er meine Beobachtungen: Umwandlungskurven DE, ER und die eutektische Horizontale JEK.

In Mischkristallen mit mehr Kaliumsulfat sollen die Umwandlungsvorgänge den Kurvenästen HR, GKM, GO' und RGQ entsprechen.

JAENECKE gibt an, in den Konzentrationsbereichen HG und FG an Stelle der von mir beobachteten Haltepunkte und Knicke Wärmetönungen bemerkt zu haben, die sich über ein Intervall hin erstrecken, derart, daß die durch Kreuzchen markierten Punkte Beginn und Ende der Umwandlungen anzeigen.

Diese Abweichungen von meinen Beobachtungen (vergl. Fig. 1) sucht er zurückzuführen auf die „wegen der geringen Schärfe der Umwandlungstemperaturen leicht möglichen Beobachtungsfehler“.

Leider hat JAENECKE seine Umwandlungskurven nicht mitgeteilt, und da ich in meiner früheren Arbeit dies ebenfalls unterlassen habe, gebe ich, um diesen Einwand zu entkräften, einige Kurven für die in Betracht kommenden Schmelzen in Fig. 3 wieder.

Auf Kurve I von 20 g einer Mischung mit 60 Mol.-% K_2SO_4 ist aus dem Kristallisationsintervall α — β der Beginn der Erstarrung bei 912° und durch Konstruktion der idealen Abkühlungskurve als ihr Ende ca. 890° zu ermitteln. Dann erfolgt eine Wärmetönung durch weitere Abkühlung bei 470° , die den Haltepunkt γ — δ hervorruft. Obgleich die Abkühlungsgeschwindigkeit ca. 12° in einer Minute beträgt, also nicht besonders gering ist, bleibt die Temperatur doch ungefähr 150 Sekunden lang konstant. An Stelle der von JAENECKE beobachteten Unstetigkeiten zwischen 480° und 436° tritt also nur ein ausgeprägter Haltepunkt auf, ans dessen Länge auf eine Reaktion mit beträchtlicher Wärmetönung zu schließen ist.

Analog verläuft die Abkühlungskurve einer Mischung mit 75 Mol.-% K_2SO_4 . Nach JAENECKE müßten hier Unstetigkeiten zwischen 496 und 425° auftreten. Auf der Kurve II, die von 20 g Substanz unter gleichen Bedingungen wie I erhalten ist, tritt außer dem Erstarrungsintervall α — β zwischen 970 und 942° eine Unstetigkeit bei 430° auf. Durch einen Pfeil ist 500° markiert, hier verläuft die Kurve kontinuierlich. Die bei 430° er-

¹ E. JAENECKE, Zeitschr. f. phys. Chemie. 64. p. 346. 1908.

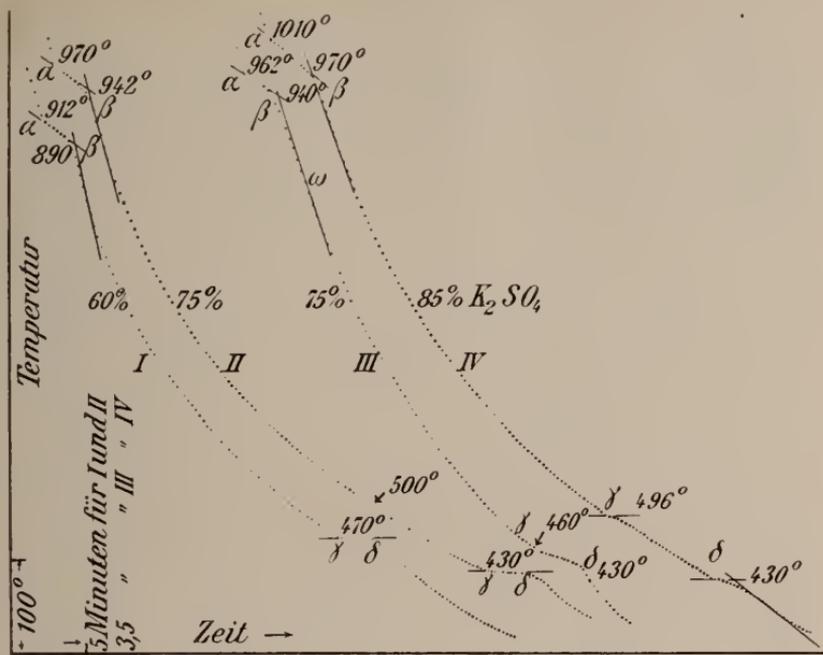


Fig. 3. Abkühlungskurven von Schmelzen aus Natriumsulfat und Kaliumsulfat.

- I. Mischung mit 60 Mol.-% K_2SO_4 : Erstarrungsintervall 912 bis 890°; Umwandlung bei konstanter Temperatur 470°.
- II. Mischung mit 75 Mol.-% K_2SO_4 ($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$): Erstarrungsintervall 970 bis 942°; Umwandlung bei konstanter Temperatur 430°.
- III. Mischung mit 75 Mol.-% K_2SO_4 : Im Gegensatz zu den übrigen wurde die erstarrende Schmelze nicht durchgerührt; die Umwandlung ruft hier ein undeutlich ausgeprägtes Intervall zwischen 460 und 430°, nicht einen Haltepunkt hervor.
- IV. Mischung mit 85 Mol.-% K_2SO_4 : Erstarrungsintervall 1010 bis 970°. Die Umwandlung beginnt bei 496°, endigt bei 430°.

folgende Zustandsänderung ist von einer solchen Wärmeentwicklung begleitet, daß die Temperatur der Schmelze ca. 180 Sekunden lang konstant bleibt.

Auch die Abkühlungskurve IV einer Mischung von 85 Mol.-% K_2SO_4 gestattet mit einiger Schärfe die Umwandlungstemperatur des im Intervall 1010—970° erstarrenden Mischkristalls zu bestimmen. Der Knick γ bei 496° zeigt den Beginn, δ bei 430° das Ende der Umwandlung an.

Die Kurven I, II und IV zeigen, daß die Umwandlungen sich im Gegensatz zu JAENECKE's Behauptung scharf ausprägen.

Bevor ich jedoch versuche, die Ursachen für die Abweichungen zu erklären, möchte ich auf folgende Beziehung

zwischen den Knicken auf den Abkühlungskurven verschieden zusammengesetzter Mischungen hinweisen.

Würde JAENECKE's Diagramm mit der Umwandlungskurve HFRE gültig sein, so müßten auf Abkühlungskurven von Mischungen mit 90 bis ca. 45 Mol.-% K_2SO_4 die diesem Ast entsprechenden Knicke um so schwächer werden, je mehr Natriumsulfat die Schmelzen enthalten. Nun zeigt Kurve IV die Umwandlungsvorgänge bei der Abkühlung einer 85prozentigen Mischung. Der bei 496° auftretende Knick γ , der den Beginn des Zerfalls anzeigt, ist ziemlich schwach ausgeprägt. Verfolgt man die Änderung in der Schärfe dieses Knicks mit steigendem Natriumgehalt in den Mischungen, so zeigt sich eine Abnahme, bis er bei 75 Mol.-% verschwunden ist. Steigt der Na_2SO_4 -Gehalt noch weiter, so treten aber wieder deutlich ausgeprägte Unstetigkeiten auf, welche die für kaliumsulfatreichere Mischungen bei weitem übertreffen. So läßt sich z. B. der in Kurve I bei 470° auftretende Haltepunkt von 150 Sekunden nach JAENECKE's Kurve HFR nicht deuten, nach welcher hier die Unstetigkeit noch geringer ausfallen müßte, als in einer Mischung mit 85 Mol.-% K_2SO_4 .

Eine Erklärung für die Abweichungen scheint mir in dem Umstande zu liegen, daß bei den Versuchen von JAENECKE nicht hinreichend durch Rühren der erstarrenden Schmelze für Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Schmelze gesorgt wurde. Versuche in dieser Richtung bestätigten die Vermutung. Während bei der Aufnahme der Abkühlungskurven I, II und IV, die Schmelzen kräftig gerührt¹ wurden, um Konzentrationsunterschiede auszugleichen und die kristallisierenden Mischkristalle ins Gleichgewicht mit den Schmelzen zu bringen, zeigt III die II entsprechende Kurve ohne Rühren. Abgesehen davon, daß die Erstarrung erst bei 962° , also 10° tiefer, erfolgt, tritt die Umwandlung nicht exakt ein, sondern erstreckt sich über ein Intervall, von 460 bis 430° .

Eine Deutung für die Erhöhung der Umwandlungstemperatur läßt sich wohl an der Hand von Fig. 4 geben.

Die Kristallisation der Schmelzen erfolgt in einem Intervall, das durch die Kurven BaC und BbedC begrenzt ist. Kristallisiert z. B. die Schmelze III bei a derart, daß die erstarrenden Mischkristalle unvollständig sich ins Gleichgewicht mit den koexistierenden Schmelzen setzen, so erhält man als Schlußprodukt der Erstarrung eine Serie von Mischkristallen, deren Zusammensetzungen z. B. durch Punkte des Kurvenstückes bcd bestimmt werden. Es entspricht diese Kristallisation etwa der von F. A. H. SCHREINEMAKERS² eingeführten Erstarrung erster Art, bei der

¹ Vergl. R. NACKEN, a. a. O. p. 8.

² F. A. H. SCHREINEMAKERS, Zeitschr. f. phys. Chem. 50. p. 189 f.; 1904.

Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Schmelze nicht vorhanden ist. Anstatt daß sich ein homogener Mischkristall *c* umwandelt, der sich bildet, wenn Schmelze und Bodenkörper in jedem Augenblick im stabilen Gleichgewicht sich befinden (Erstarrung zweiter Art), erleidet eine Anzahl von Mischkristallen Umwandlungen. Es wird sich unter ihnen zunächst der mit der höchsten Umwandlungstemperatur umwandeln, also im Falle, daß die Kurvenäste *HG*,

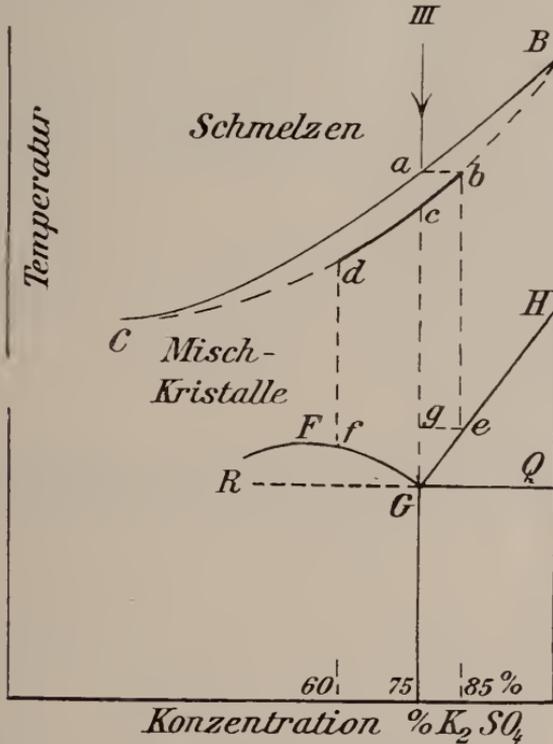


Fig. 4. Einfluß der Erstarrung erster Art auf die Umwandlungstemperaturen von Mischkristallen.

GF den wirklichen Verhältnissen entsprechen, der Mischkristall *b* bei der Temperatur des Punktes *e*. Dann folgen die Mischkristalle mit tieferen Umwandlungstemperaturen, zunächst die zu *b* benachbarten. Da in unserem Fall die Umwandlungstemperatur mit wachsendem Gehalt an Na_2SO_4 zunächst fällt, dann aber wieder steigt, so schieben sich Na -reiche Mischkristalle, etwa *d* mit der Umwandlungstemperatur *f* ein. Zuletzt wandelt sich der Mischkristall *c* um, da er die tiefste Umwandlungstemperatur *G* besitzt. Auf Abkühlungskurven äußert sich dementsprechend die Umwandlungserscheinung durch ein Intervall, das bei *g* beginnt

und bei G endet. Für Mischungen mit mehr oder weniger K_2SO_4 als 75 % erhält man ähnliche Abkühlungskurven mit einem Umwandlungsintervall, wie sie in Fig. 3 Kurve III zeigt.

JAENECKE gibt p. 351 an, daß bei seinen Versuchen nicht gerührt wurde. Ich glaube daher die Abweichungen hierauf zurückführen zu dürfen.

III. Der Annahme entsprechend, daß in G sich die Verbindung $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ bildet, lasse ich in Fig. 1 die Linie GO bei 75 Mol.-% K_2SO_4 vertikal verlaufen. In JAENECKE's Diagramm beginnt die Kurve GO wohl bei 75 Mol.-%, endigt jedoch bei 78,6 Mol.-% K_2SO_4 , da gegen eine Verbindung in G vor allem die Tatsache spreche, daß nach J. H. VAN'T HOFF¹ die Zusammensetzung der hexagonalen Mischkristalle von K_2SO_4 und Na_2SO_4 zwischen 61,8 Mol.-% K_2SO_4 (Arkanit) und 78,6 Mol.-% K_2SO_4 (Glaserit) schwankt.

Dies Zitat ist jedoch nicht richtig. Bei J. H. VAN'T HOFF ist nicht von Molekül-, sondern von Gewichtsprozenten die Rede. Die Umrechnung aber ergibt für 78,6 Gew.-% K_2SO_4 genau 75 Mol.-%, was die Formel $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ verlangt.

Damit sind aber die von JAENECKE aus diesen Angaben gezogenen Schlüsse hinfällig. —

Zur Kontrolle untersuchte ich Dünnschliffe der erstarrten Schmelzen. U. d. M. erweist sich eine Schmelze mit 75 Mol.-% K_2SO_4 als vollständig einheitlich. Durch das Schleifen haben sich größere Partien voneinander getrennt und sind durch Kanadabalsam verkittet. Ihr Charakter der Doppelbrechung ist positiv, die Lichtbrechung schwächer als die des Kanadabalsams; bisweilen ist das Achsenkreuz deutlich erkennbar. Die Umwandlung hat scheinbar in den Mischkristallen an verschiedenen Stellen gleichzeitig begonnen, man kann bisweilen deutlich Kerne erkennen, von denen die Umwandlung wohl ausgegangen ist. Die Kerne sind innerhalb eines Individuums verschieden orientiert und zeigen scharfe Auslöschung.

Ebenfalls einheitlich sind Schliffe mit einem Gehalt bis zu 45 Mol.-% Kaliumsulfat. Optisch unterscheiden sich die Mischkristalle nicht viel von der Verbindung, indessen löschen die einzelnen Teile undlös ans.

Entmischungsvorgänge sind in den übrigen Mischungen deutlich zu erkennen.

So zeigt der Schliff mit 80 Mol.-% K_2SO_4 Partien von unregelmäßiger Begrenzung, die sich durch das Schleifen voneinander

¹ J. H. VAN'T HOFF, Sitzungsber. Berl. Akad. 1903. p. 359. Nur einmal ist von Dr. KUSEL bei J. H. VAN'T HOFF und H. BARSCHALL. Zeitschr. f. phys. Chem. 26. p. 212. 1906. ein Produkt mit 79,8 Gew.-% K_2SO_4 analysiert.

entfernt haben. Diese Bruchstücke waren wohl bei höheren Temperaturen einheitliche Mischkristalle, da sie, für sich betrachtet, einheitlich auslöschten. Im Innern dieser Kristalle hat die Entmischung stattgefunden. Man sieht helle Flecken eingesprengt in der dunklen Hauptmasse liegen. Die hellen Partien, die sich bei stärkerer Vergrößerung in feine fiederartige Gebilde auflösen, sind wohl als rhombisches Kaliumsulfat anzusprechen.

In Schmelzen, die reich an Natriumsulfat sind, ist eine Entmischung noch deutlicher wahrzunehmen. Eine Schmelze mit 10 Mol.-% K_2SO_4 besteht aus größeren, unregelmäßig begrenzten Partien. Im Innern läßt sich die Entmischung an hellen Streifen erkennen, die wohl in der Hauptsache rhombisches Natriumsulfat sind, das im Eutektikum E überwiegt. An einigen Stellen bleibt die Substanz des ursprünglichen Mischkristalls beim Drehen zwischen gekrenzten Nicols dunkel. Das Achsenkreuz im konvergenten Licht ist dann stark gestört.

Berlin, Min.-petr. Institut der Universität, Februar 1910.

Beobachtungen über Zersetzungs- und Verwitterungserscheinungen in jungvulkanischen Gesteinen.

Von C. Gagel in Berlin.

(Schluß.)

Einen ähnlichen, wenn auch nicht identischen, wohl aber ebenfalls auf ein postvulkanisches Agens zurückzuführenden Zersetzungs Vorgang habe ich dann am Pik von Teneriffa beobachtet.

Wenn man den gewöhnlichen Pikweg von Orotava aus über den Palo blanco längs der Tigaigawand zum Portillo hinaufreitet, so fallen schon dicht oberhalb der Lomo muevo (etwa 1450 m Meereshöhe) in dem wundervollen Aufschluß der Tigaigawand (einem Einschnitt im Mantel des „Erhebungskraters“ der Cañadasberge) unter den mächtigen, parallelen, phonolithischen Lavaströmen, die diese Tigaigawand aufbauen, drei fast schnee-weiße Bänke auf, die tiefgründig bis auf 1—3 m tief zersetzt sind und deren oberste an ihrem oberen Salband im Kontakt mit dem darüberliegenden Phonolithstrom ziemlich intensiv rot gefärbt ist, wie gebrannt aussieht, während der darüberliegende Phonolithstrom keinerlei merkbare Zersetzungserscheinungen an seiner Unterkante aufweist. Diese weißen Bänke lassen sich nun ungestört und ununterbrochen in dem prachtvoll klaren Aufschluß

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1910

Band/Volume: [1910](#)

Autor(en)/Author(s): Nacken Richard

Artikel/Article: [Ueber die Umwandlungerscheinungen in Mischkristallen aus Natriumsulfat und Kaliumsulfat. 262-271](#)