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

Über Entmischungs-Dispersoide in anisotropen Medien.

Von **Wilhelm Eitel** in Frankfurt a. M.

Mit 22 Textfiguren.

Chloronatrokalit und das System NaCl—KCl.

Vor längerer Zeit hat R. Lorenz und der Verfasser[1] die eigentümliche Erscheinung auf ultramikroskopischem Wege des näheren untersucht, welche man nach dem Vorschlag des ersteren als Metallnebel bezeichnet. Diese bestehen nach den Ergebnissen jener Arbeit in einer den Dispersoiden der Goldrubingläser und des blauen Steinsalzes vergleichbaren feinsten Verteilung eines Schwermetalles in den Kristallen seines Halogenides und lassen sich ultramikroskopisch ausgezeichnet als anisotrop erstarrte „Pyrosole" (= kolloidale Lösungen im schmelzflüssigen Zustand) erkennen. Wenn die Metallnebel als solche auch in der Mineralwelt keine besonders hervorragende Rolle zu spielen scheinen, höchstens in den grau oder braun gefärbten Kristallen des Kerargyrits, Bromargyrits etc. ohne Schwierigkeit bestimmt werden könnten, so ist es doch von großem Werte, die ultramikroskopischen Methoden in Anlehnung an die genannten Versuche, mehr als bisher geschehen, bei mineralogischen Untersuchungen mit heranzuziehen. Es soll daher in der vorliegenden kleinen Mitteilung versucht werden, an einem recht einfachen Beispiel die Vorgänge der Entmischung vorher homogener fester Lösungen zu beschreiben, die gerade im Ultramikroskop eine Fülle lehrreicher Einzelheiten erkennen lassen.

Ein besonders bekanntes Beispiel für das Vorkommen von Entmischungen, welche offenbar ultramikroskopisch feine Partikelchen gebildet haben müssen, ist der sog. Chloronatrokalit, d. h. das eigentümliche Sublimationsprodukt, das bei Vesuvernptionen beobachtet wird und in seiner chemischen Zusammensetzung durch ein Gemisch der Moleküle NaCl und KCl gekennzeichnet erscheint. Seit langem werden nun diese Kristalle, soweit sie nicht direkt makroskopisch die Entmischung durch das Auftreten diskreter Kochsalz- und Sylvin-Würfel erkennen lassen, als opak durchscheinend bezeichnet, so bei Scacchi (Atti d. Accad. Sc. Napoli. 6. 1875. No. 9, 24). Bläulich im auffallenden, gelblich im durchfallenden Lichte zeigen solche Vorkommnisse also deutlich eine wesentliche Eigenschaft eines Dispersoides wie z. B. die Hydrosole von Kieselsäure, Aluminiumhydroxyd etc., wie Milchglas, Opalglas etc., und es muß naheliegen, hier den ultramikroskopischen Effekt direkt an den natürlichen Kristallen aufzusuchen. So zeigt z. B. ein nur wenig NaCl-haltiger opaliner Sylvinkristall vom Monte Somma an

[1] Zeitschr. f. anorg. Ch. 91. 1915. p. 46—65.

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

einem kleinen würfelförmigen Spaltungspräparat, das an dem früher beschriebenen kristallultramikroskopischen Apparat angebracht worden war, trotzdem es in durchfallendem Lichte vollständig mit gelblicher Farbe durchsichtig erschien, eine ganz außerordentliche Fülle sehr feiner Ultramikronen, so fein sogar, daß von einer Auflösung des „Nebels" in die einzelnen Teilchen nicht mehr die Rede sein konnte (s. Fig. 1). Es ist aber auch unmöglich, bei der gewöhnlichen mikroskopischen Untersuchung irgend etwas von einer Sonderung in zwei heterogene Komponenten wahrzunehmen, so daß wir es hier mit einem ganz typischen Entmischungsdispersoid zu tun haben müssen.

Die Untersuchung des Zustandsdiagrammes KCl—NaCl, wie diese von Kurnakow und Zemczuzny [1], sowie neuerdings von R. Nacken [2] gegeben worden ist, zeigt uns auf das deutlichste, daß in der Tat eine Entmischung in den bei hoher Temperatur auskristallisierten festen Lösungen bei der Abkühlung stattfinden muß. Man erkennt einen kritischen Entmischungspunkt bei ungefähr 500° und 65 % NaCl-Gehalt, sowie zwei Entmischungskurven; die Mischkristalle zerfallen schließlich in ein Gemenge von fast reinem Sylvin und Kochsalz, was aber natürlich nur dann wirklich erreicht wird, wenn die Abkühlungszeit zur Herstellung des endgültigen Gleichgewichts genügt. Andernfalls bilden sich nur unvollständige Entmischungen heraus, ja bei genügend rascher Abschreckung gelingt es, sogar die homogenen Mischkristalle in das Gebiet der gewöhnlichen Temperaturen metastabil herüberzuretten; dies hat R. Nacken besonders schön zu bewerkstelligen vermocht, indem er erstarrte KCl—NaCl-Schmelzen in Quarzglasgefäßen sehr rasch abkühlte, wobei naturgemäß das Auftreten starker Spannungen in dem metastabilen Kristallgefüge durch anomale Doppelbrechung deutlich in die Erscheinung tritt. Thermische Exposition auf Wärmegrade in der Nähe der Entmischungskurven wird alsdann die tatsächlich stabilen Formen entwickeln, und auf diese Weise hat Nacken ihre Lage durch Eingrenzung der Gleichgewichtszustände beiderseits derselben recht genau gefunden, so daß die früheren Untersuchungen aufs beste ergänzt bzw. berichtigt werden konnten.

Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit kam es nach diesen Untersuchungen nicht mehr darauf an, die Lage der Entmischungskurve im Zustandsdiagramm nachzuprüfen, sondern auf ultramikroskopischem Wege festzustellen, wie der Entmischungsvorgang selbst einsetzt, wie sein Fortschreiten sich äußert, und welche Endzustände bei den praktisch zur Verfügung stehenden Zeiträumen erreicht werden können. Ehe an eine ultramikroskopische Untersuchung

[1] Zeitschr. f. anorg. Ch. 52. 1907. p. 186.

[2] Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss., phys.-math. Kl. 1918. p. 192—200; daselbst weitere diesbezügliche Literaturangaben.

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

einer größeren Anzahl von Schmelzen von KCl—NaCl-Gemengen geschritten werden konnte, mußte freilich nach den Erfahrungen der früheren Arbeiten über die Metallnebel eine Vorprobe angestellt werden, wie die Schmelzen der reinen Salze ultramikroskopisch sich verhalten. Wäre es z. B. wie bei den damals untersuchten Schmelzen der Schwermetallhalogenide die Regel, daß bei höheren Temperaturen ein freiwilliger Zerfall der Chloride in Halogen und nebelhaltige Schmelze einträte, so müßte man ja, um die Metallnebel, in diesem Falle also Natrium- und Kalium-Nebel, von den Entmischungsnebeln reinlich trennen zu können, bei jeder Schmelze einen Chlorstrom in diese einleiten, um so das Zerfallsgleichgewicht nach der Seite des nebelfreien Chlorides zu verschieben. Eine nicht unter dieser Vorsichtsmaßregel unternommene Schmelzung von Kalium- und Natriumchlorid lieferte indessen stets nur schön ausgebildete Kristalle, welche vollständig klar waren, also schon äußerlich zeigten, daß jedenfalls keine erhebliche Zerfallsreaktion mit „Nebelung" eingesetzt hatte. Eine möglichst sorgfältige ultramikroskopische Untersuchung der Kristalle von Kalium- und Natriumchlorid aus diesen Schmelzen hat allerdings gezeigt, daß dennoch ein gewisser Zerfall eingetreten sein mußte; denn bei sehr starker Vergrößerung und langer Exposition ist es doch gelungen, einige sehr feine Ultramikronen nachzuweisen, welche lebhafte Beugungsfarben zeigen und allem Anschein nach echte Metallnebelteilchen darstellen. Indessen ist diese Erscheinung so ungemein zart (siehe Fig. 2 u. 3), daß es Mühe macht, sie überhaupt zu beobachten; außerdem sind diese Ultramikronen so sehr selten in den sonst optisch vollkommen leeren Kristallen, daß auf sie mit Fug und Recht keine Rücksicht mehr genommen zu werden brauchte, zumal die Entmischungsdispersoide stets außerordentlich viel intensiver als die Metallnebel in die Erscheinung traten.

Es wurden nun systematische Schmelzversuche von Mischungen von Natrium- und Kaliumchlorid angestellt, ohne daß, wie gesagt, gegen die Bildung von Metallnebeln Maßregeln ergriffen zu werden brauchten. Zuerst ergab eine Mischung von 50 Gew.-% KCl und ebensoviel NaCl bei möglichst rascher Abkühlung (unter Herausnahme des Schmelzgefäßes aus dem Ofen) nach der Verfestigung ein Aggregat von Kristallkörnern, welche stellenweise bereits die beginnende Entmischung an der milchglasartigen Trübung erkennen ließen und im Laufe sehr kurzer Zeit vollständig porzellanartig und undurchsichtig wurden. Im Dünnschliffpräparat erkannte man anfangs ausgezeichnet die sehr starke anomale Doppelbrechung, bis auch hier die fortschreitende Entmischung die Durchsichtigkeit aufhob. Im Ultramikroskop ließen selbst diejenigen Stellen, welche noch die charakteristische Spannungsdoppelbrechung der metastabilen Mischkristalle zeigten, bereits unzählige Ultramikronen erkennen, und es sah aus, als beobachte man eine sehr trübe Emulsion. Die

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

weiter entmischten Partien blendeten direkt durch die Fülle des diffus abgebeugten Lichtes. Es war nun hochinteressant, unter dem Ultramikroskop im Lauf einer Stunde etwa den Fortschritt der Entmischung an den zuerst geschilderten Stellen zu verfolgen. Es sah ganz so aus, als ob ein Hydrosol ausgeflockt werde. Immer dichter und dichter scharten sich die Nebelteilchen, die Durchsichtigkeit nahm ab, und gleichzeitig verschwand, soweit nach dem Augenschein in dem trüber werdenden Medium geurteilt werden konnte, die Doppelbrechung, was auf die Entspannung des Ganzen ein kennzeichnendes Licht wirft. Die Entmischung geht schließlich so weit, daß der Zerfall auch mikroskopisch durch eine eigenartige „Pflaster"-Struktur heterogener Bestandteile sichtbar wird, ja makroskopisch durch Verlust des Oberflächenglanzes der vorher einheitlichen Kristalle. Die ganze Erscheinung konnte im einzelnen photographisch nicht festgehalten werden, weil sie zu rasch wechselte; bei anderen Schmelzen indessen wiederholte sich der Vorgang im wesentlichen genau ebenso, und man hatte dann besser Gelegenheit, die einzelnen Phasen der Entmischung in ihrer Entwicklung zu beobachten.

Bei zwei Schmelzen, die 25 % KCl mit 75 % NaCl bzw. 25 % NaCl mit 75 % KCl enthielten, war der Entmischungsvorgang der primär abgeschiedenen Mischkristalle bei derselben Abkühlungsgeschwindigkeit wie bei dem ersten Präparat mit 50 % KCl bereits etwas besser zu verfolgen; die Fig. 4 und 5 zeigen z. B. je eine Stelle an den noch ziemlich homogenen Mischkristallen, in denen die Entmischung also gerade eingesetzt hatte. Dichte Nebelmassen erfüllen das Gesichtsfeld des Beleuchtungskegels, trotzdem diese Stelle immer noch durchscheinend war und noch schwache Spannungsdoppelbrechung zeigte. Auch diese Präparate waren in Bälde (1—2 Tagen) vollständig porzellanartig geworden und völlig entmischt.

Bei zwei ganz analog wie die vorhergehenden behandelten Mischungen von 12,5 % KCl mit 87,5 % NaCl bzw. 12,5 % NaCl mit 87,5 % KCl fiel sofort auf, daß die schwach opalartig aussehenden Mischkristalle ultramikroskopisch bei weitem nicht mehr so intensive Nebelbildung zeigten als die oben geschilderten. Während bei jenen dichte Wolken das Gesichtsfeld erhellt hatten, sind nun die Entmischungen mehr streifig (s. Fig. 6 u. 7) oder an einzelnen Stellen sternhaufenartig angeordnet, obwohl auch hier immer noch die diffuse Aufhellung recht beträchtlich und auch deutliche Spannungsdoppelbrechung zu beobachten ist. Die fortschreitende Entmischung benötigt nun auch schon einige Tage, um den augenscheinlichen Endzustand der porzellanartigen Beschaffenheit in den Kristallen hervorzurufen.

Noch schwächer wird die ultramikroskopische Entmischungs-Erscheinung bei den Mischungen mit 6,25 % KCl bzw. 6,25 % NaCl:

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

das NaCl-reichere Präparat sieht makroskopisch nur ganz schwach opaleszierend aus, das sylvinreiche bereits ganz klar. Demgemäß hat man auch im ultramikroskopischen Bilde im ersten Falle ein schwaches Nebelphänomen vor Augen, im anderen aber die Erscheinung eines fast völlig nebelfreien Kristalls, in dem nur an einzelnen Stellen sich Keime der Entmischung zu zeigen beginnen. (In Fig. 8 sind die ganz hellen Flecke keine Nebel, sondern unvermeidliche Lichteindrücke auf der photographischen Platte, von unscharf eingestellten kleinen Ansammlungen von Luftblasen in der sonst völlig klaren Schmelze herrührend.) Die KCl-reichen Kristalle (Fig. 9) zeigen noch eine sehr deutliche Spannungsdoppelbrechung und laden dazu ein, durch thermische Expositionsversuche nachzuprüfen, wie die Entmischung mit deren Verschwinden zusammenhängt und zur Ausbildung der typischen Entmischungsnebel führt. Während das in Fig. 9 gezeigte Präparat bis auf die erwähnten wenigen Stellen optisch leer erscheint, wird derselbe Kristall nach einer dreistündigen Exposition auf 250° ganz deutlich opaleszierend; er zeigt alsdann ebenso überzeugend das Auftreten ultramikroskopischer Nebelgebilde, und zwar — was uns besonders wichtig erscheint — vor allem gerne in der Nähe von Gasblaseneinschlüssen (s. Fig. 10), ferner an Spaltrissen etc., an denen die Spannungen vermutlich am größten gewesen waren und diese am ehesten ausgelöst werden konnten. Infolgedessen ist es auch erklärlich und sehr bezeichnend, daß die vorher sehr deutliche Spannungsdoppelbrechung merklich abgenommen hat. Desgleichen ist nach 24stündiger Exposition die Reifung der Nebel noch bedeutend weiter fortgeschritten (s. Fig. 11; diese zeigt dieselbe Stelle wie 10) und verbreitert; infolgedessen wird auch die Intensität des abgebeugten Lichtes eine größere (Fig. 11 ist absichtlich wesentlich kürzer belichtet als 10), und der Kristall wird makroskopisch noch stärker opaleszierend. Nach dreitägiger Erhitzung auf 250° erreicht die Entmischung ihren Höchstwert, längere Exposition läßt alsdann keine weitere Reifung des Nebels mehr beobachten. So zeigt auch Fig. 12, daß nunmehr der ganze Kristall erfüllt ist von einem recht dichten diffusen Nebel, der naturgemäß lange nicht so intensiv leuchtet als bei den oben geschilderten Präparaten.

Ganz analog sind die Schmelzen mit 3,13 % KCl bzw. 3,13 % NaCl zu kennzeichnen. Die NaCl-reichen Kristalle erweisen sich zunächst als vollkommen klar und optisch leer, mit geringer Doppelbrechung und mit zahlreichen ganz scharf einstellbaren Gaseinschlüssen durchsetzt, um welche keine Andeutungen von Nebeln sich bemerkbar machen (s. Fig. 13). Nach 24stündiger Exposition auf 250° aber erkennt man allenthalben in der Nähe der Einschlüsse etc. die Ausbildung von Entmischungsnebeln (Fig. 14), allerdings zunächst nur in außerordentlicher Zartheit, so daß man mit Vorteil den Tubusanalysator des Beobachtungsmikroskops einschaltet, seine

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

Fig. 1. Sylvin, schwach NaCl-haltig. Sublimationsprodukt auf Vesuvlava. Vergr. 75 ×.

Fig. 2. Metallnebel, in reinsten Kochsalz beim Schmelzen entstanden. Vergr. 350 ×.

Fig. 3. Metallnebel, in reinstem Chlorkalium beim Schmelzen entstanden. Vergr. 350 ×.

Fig. 4. 25 % KCl, 75 % NaCl rasch abgekühlt. Entmischungsnebel. Vergr. 75 ×.

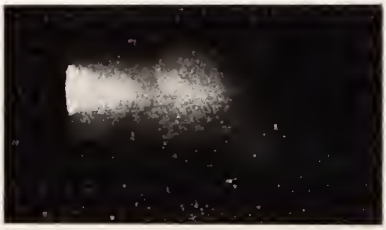

Fig. 5. 25 % NaCl, 75 % KCl: rasch abgekühlt. Entmischungsnebel. Vergr. 75 ×.

Fig. 6. 12,5 % KCl, 87,5 % NaCl rasch abgekühlt. Entmischungsnebel. Vergr. 50 ×.

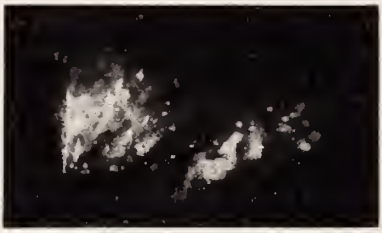

Fig. 7. 12,5 % NaCl, 87,5 % KCl: rasch abgekühlt. Entmischungsnebel. Vergr. 100 ×.

Fig. 8. 6,25 % KCl, 93,75 % NaCl rasch abgekühlt. Schwache Nebel. Vergr. 100 ×.

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

Fig. 9. 6,25 % Na Cl, 93,75 % K Cl; rasch abgekühlt; fast völlig nebelfrei. Vergr. 100 ×.

Fig. 10. Wie in Fig. 9, jedoch 3 Std. auf 250° exponiert. Deutliche Nebelentwicklung. Vergr. 100 ×.

Fig. 11. Wie in Fig. 10. 24 Stunden lang auf 250° exponiert, aber kürzer belichtet. Vergr. 100 ×.

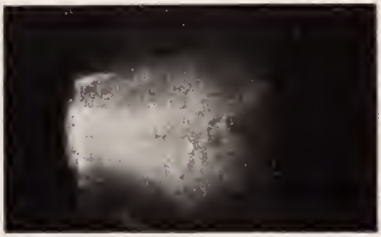

Fig. 12. Wie in Fig. 11, aber 3 Tage lang exponiert. Belichtungszeit der Platte wie in Fig. 11. Vergr. 100 ×.

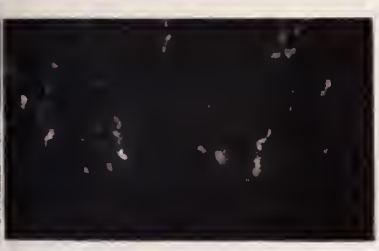

Fig. 13. 3,13 % K Cl, 96,87 % Na Cl; rasch abgekühlt. Nebelfrei. Vgr. 200 ×.

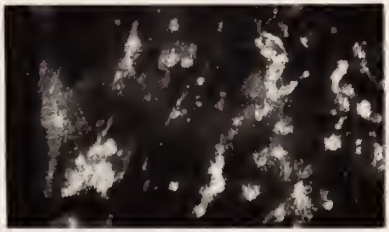

Fig. 14. Wie in Fig. 13, aber 24 Std. auf 250° erhitzt. Vergr. 200 ×.

Fig. 15. Wie in Fig. 14, aber 84 Std. exponiert. Vergr. 75 ×.

Fig. 16. 3,13 % Na Cl, 96,87 % K Cl; rasch abgekühlt. Deutliche Nebel. Vergr. 75 ×.

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

Fig. 17. Wie in Fig. 16. nach zweitägiger Exposition auf 250°. Vergr. 200 ×.

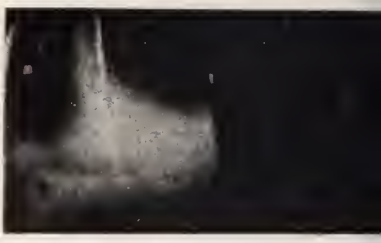

Fig. 18. 1,56 % NaCl, 98,44 % KCl langsam abgekühlt. Lokal ausgebildeter Nebel. Vergr. 200 ×. (Belicht. 20 Min.

Fig. 19. Wie in Fig. 18. 2 Tage lang auf 200° erhitzt. Dichte Nebel. (½stündige Belichtung.) Vergr. 200 ×.

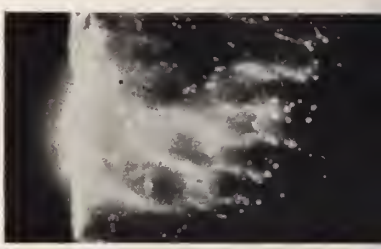

Fig. 20. 0,78 % NaCl, 99,22 % KCl Schwache Nebelbildung. (½stündige Belichtung.) Vergr. 100 ×.

Fig. 21. 0,40 % NaCl, 99,60 % KCl. Ganz schwache Nebel. Dünnschliffpräparat. Vergr. 200 ×.

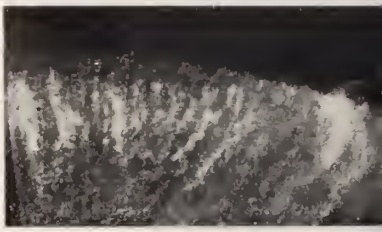

Fig. 22. 0,20 % NaCl, 99,80 % KCl. Nebelfrei. Vergr. 100 ×.

Schwingungsrichtung senkrecht zur Schwingungsrichtung des von den Ultramikronen abgebeugten Lichtes einstellt und die empfindliche Farbe des Gipsblättchens von Rot I. Ordnung oder eine andere geeignete Interferenzfarbe anwendet. Die Stellen, an denen Nebel sich befinden, erscheinen alsdann schön rosenrot etc. gefärbt, die diffusen Reflexe von Gasblasen u. dgl. hellweiß, so daß eine Verwechslung der beiden Phänomene ausgeschlossen ist. Die Doppelbrechung des Kristalls selbst erweist sich bei Nachprüfung im durchfallenden Lichte als wesentlich geringer als im

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

nicht exponierten Präparat. Nach 84stündiger Exposition sind die Nebel schon sehr stark ausgebildet (s. Fig. 15), die Kristalle erscheinen infolgedessen makroskopisch opak, und Spannungsdoppelbrechung ist offenbar nicht mehr vorhanden. Weitere Exposition entwickelt die Nebel nicht mehr stärker. Interessant ist es, daß die KCl-reichen Kristalle mit nur 3,13 % NaCl viel deutlicher und früher sich entmischen als die entsprechenden NaCl-reichen Kristalle. So sind die rasch abgekühlten Präparate der ersteren nicht optisch leer, sondern sie zeigen streifig angeordnete feine Dispersoide und nur ganz geringe Doppelbrechung; die Ultramikronen sind zwar sehr lichtschwach, kommen indessen bei genügend langer Exposition der photographischen Platte hervorragend schön heraus (Fig. 16). Eine zweitägige Erhitzung auf 250° genügte vollkommen, um die Reifung der Nebel zu Ende zu führen, die Doppelbrechung verschwinden zu machen und den Kristall opak werden zu lassen; die streifige Anordnung des Nebels bleibt vollkommen erhalten (Fig. 17). Schon bei den Präparaten in Fig. 13—15 war es schwierig, die Ultramikronenerscheinung wegen ihrer anfänglich sehr geringen Intensität auf der photographischen Platte naturgetreu wiedergeben zu können; es mußten Belichtungszeiten von 15—20 Minuten auch bei sehr hoch empfindlichen Platten (Perutz-Perortho-Grünsiegel-Marke) in Anwendung kommen, und die Eigenart der Erscheinungen, die am besten noch den astronomischen Aufnahmeobjekten wie kosmischen Nebeln verglichen werden könnten, machte besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich. Versuche, die in der Astrophotographie übliche Methode der Vorbelichtung der Platte hierauf zu übertragen, ergaben gelegentlich ganz gute Resultate, besonders bei den weiter unten zu beschreibenden ganz schwachen Nebeln in Sylvin. Indessen hat die Entwicklung der Platten nach dem Erachten des Verfassers die hauptsächliche Aufmerksamkeit des Experimentierenden zu beanspruchen; es ist durch ganz „harte" Entwicklung gelungen, Erscheinungen hier objektiv wiederzugeben, von deren Feinheit sonst ohne persönliche Beobachtung nicht leicht eine Vorstellung gegeben werden könnte.

Ein Präparat mit 1,56 % KCl und 98,44 % NaCl zeigte völlig klare, optisch leere Kristalle, die auch bei 96stündiger Erhitzung auf 200° keine Änderung ihres ultramikroskopischen Bildes mehr erkennen ließen. Daß hier wirklich keine Spur eines Nebels im Sinne eines Entmischungsdispersoides vorliegen konnte, erhellt daraus, daß demgegenüber die eingangs erwähnten Metallnebelteilchen der Schmelze — also vermutlich von Natriumteilchen herrührend — ganz deutlich bei stärkerer Vergrößerung wieder hervortraten. Diese Kristalle sind und bleiben also homogen bei Temperaturen bis zu 200° herunter, und bei noch niedrigeren Temperaturen wird man wohl auch nur schwerlich eine Entmischungsreaktion feststellen können, weil diese alsdann zu langsam verläuft.

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

Es bestätigt diese Beobachtung also aufs beste die Angabe von R. Nacken, daß die Entmischungskurve auf der Seite des reinen Chlornatriums ganz steil gegen die Konzentrationsachse im Zustandsdiagramm abfallen muß. Theoretische Gründe, nämlich daß Na Cl keine polymorphe Umwandlungserscheinung zeigt, sprechen dafür, daß diese Kurve sogar bis zum absoluten Nullpunkte hin an die vertikale Temperaturachse tangierend verläuft, so daß also $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{T=0} \pm \infty$ wird. Es könnte auch sein, daß eine Grenzkonzentration bei ca. 1—2 % K Cl-Gehalt vorhanden ist, bis zu der allein eine Entmischung möglich wäre. Der letztere Fall hätte dann eine große Ähnlichkeit mit denjenigen Erscheinungen, welche G. Tammann in einer hochinteressanten Mitteilung[1] über Entmischungsreaktionen durch einseitige polymorphe Umwandlungen in binären Systemen beschrieben hat.

Demgegenüber ist ein Präparat mit 1,56 % Na Cl und 98,44 % K Cl noch sehr deutlich verschieden; es zeigt das geschmolzene und dann langsam abgekühlte Gemenge zwar sehr klare, nicht opaleszierende Kristalle, aber diese enthalten in der Nähe von eingeschlossenen Luftblasen doch immer noch recht deutliche Nebel, wie besonders in der sehr lange belichteten Aufnahme (Fig. 18) hervortritt. Spannungsdoppelbrechung ist in den Kristallen auch mit Hilfe der empfindlichen Interferenzfarbe nicht mehr zu erkennen. Eine zweitägige Exposition auf 200° entwickelt nun in diesen Kristallen deutlich ausgeprägte, wenn auch wenig dichte Nebelschwaden, welche wiederum im polarisierten Lichte mit Hilfe des Gipsblättchens vom Rot I. Ordnung ganz klar herauskamen (Fig. 19).

Selbst in einem Präparat mit nur 0,78 % Na Cl und 99,22 % K Cl zeigen sich noch spontan während langsamer Abkühlung gebildete Nebel, die auf eine begreiflicherweise nur schwache Entmischungsreaktion schließen lassen (Fig. 20). Spannungsdoppelbrechung ist nicht mehr zu erkennen. Sehr reizvoll ist es, zu beobachten, wie zwischen eingeschlossenen Luftblasenzügen in den Kristallen die Nebel im polarisierten Lichte bei Einschaltung des Gipsblättchens vom Rot I. Ordnung in rotem Lichte hervortreten. Eine thermische Exposition auf 100°. verändert dieses Bild indessen nicht mehr, auch nicht bei sehr langer Dauer.

Verdünnt man nun das Kochsalzdispersoid in den Sylvinkristallen nochmals auf das Doppelte, so daß nur noch 0,39 % Na Cl auf 99,61 % K Cl kommen, so sind doch immer noch spurenhafte Entmischungen zu bemerken, besonders dann, wenn man einen Dünnschliff nach der früher[2] geschilderten zweiten Methode ultramikroskopisch untersucht. Man macht alsdann die interessante

[1] Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. 91. 1915. p. 263—276.

[2] Dies. Centralbl. 1919. No. 5/6.

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

Beobachtung, daß doch noch zwischen sehr deutlich einstellbaren Luftblasen einzelne ganz schwach aufhellende Partien mit den charakteristischen Polarisationseigenschaften der Entmischungsnebel sich in den sonst sehr vollkommen leeren Kristallen befinden; es dürfte allerdings nicht ganz leicht fallen, die Feinheiten der visuellen Beobachtung an solch überaus zarten Objekten bzw. der Originalphotographie allgemein erkenntlich durch Reproduktion darzustellen (Fig. 21). Daß die Entmischungsnebel ganz verschwinden, wenn man die Verdünnung des Natriumchlorids im Sylvin bis zu 0,20 % treibt, erkennt man auch aus Fig. 22, bei welcher der vollkommen optisch leere Kristall die dunkle Hälfte des Gesichtsfeldes einnimmt, während auf der anderen Seite winzige punktförmige und reihenweise angeordnete Bläschen erscheinen, zwischen denen auch bei der stärksten Vergrößerung nicht die geringste Spur eines Entmischungsdispersoides auftritt.

Zusammenfassung und Schluß.

Es wird in dieser Mitteilung gezeigt, daß die Entmischungsreaktionen in anisotropen Medien unter Umständen so außerordentlich feine Strukturelemente ergeben, daß nur die ultramikroskopische Methode befähigt ist, dieselben sichtbar zu machen. Die Beobachtung, daß gewisse Sylvinvorkommnisse, welche Natriumchlorid nebelartig beigemischt enthalten, durch ihre eigentümliche Opaleszenz gekennzeichnet sind, wird durch eine vollständige Untersuchung der aus homogenen Mischkristallen im System KCl—NaCl entstehenden Entmischungsstrukturen dahin geklärt, daß eine mikroskopisch feine dispersoide Phase in den vorher homogenen Medien sich ausbildete. Es gelingt, durch thermische Expositionsversuche die äußerst feinen Dispersoide in gröbere ultramikroskopische Elemente überzuführen, ja bei genügenden Gehalten an den beigemischten Stoffen einen makroskopisch sichtbaren Zerfall in die Komponenten zu veranlassen. Es besteht die Aussicht, nach Art des vorliegenden einfachen Beispiels die schwierige Frage der Entmischungsreaktionen in dem mineralogisch so wichtigen System Orthoklas—Albit zu klären, in welchem die homogenen primären Mischkristalle (Anorthoklase) in mikro- oder gar kryptoperthitische Strukturen übergeführt werden müssten.

Frankfurt a. M., Min.-petrogr. Institut der Universität, im September 1918.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1918.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1919

Band/Volume: 1919

Autor(en)/Author(s): Eitel Wilhelm

Artikel/Article: Über Entmischungs-Dispersoide in anisotropen Medien. 173-183