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

dung spektralzerlegten Sonnen- und Quecksilberlichtes erhaltenen Messungsergebnisse sind in der Tabelle 2 enthalten und dürften für einen Kristall gelten, der die chemische Zusammensetzung der von E. Hussak[1] mitgeteilten Analyse I besitzt. Aus der zeichnerischen Darstellung der Tabelle 2 in Fig. 2 entnimmt man als Wert des Brechungsquotienten für die F-Linie (486 $\mu\mu$) $n_F = 1{,}8570$. Mithin ergibt sich für die mittlere Dispersion

$$n_F - n_C = 0{,}0260$$

und als reziproker Wert der relativen Dispersion

$$\frac{n_D - 1}{n_F - n_C} = 32{,}3.$$

Vergleicht man ihn mit denjenigen für die von Schott und Genossen in Jena hergestellten schweren Flintgläser, so würde der Atopit hinsichtlich der relativen Dispersion mit dem Katalogtypus 192, der den Wert 32,1 besitzt, zwar übereinstimmen, aber sich durch seinen Brechungsquotienten für n_D unterscheiden, der für das Glas 1,6738 beträgt. Die relative Dispersion des Atopits bleibt weit hinter der des Anatases zurück, deren reziproker Wert nach den Messungen von A. Ehringhaus[2] für den ordentlichen Strahl 10,9 erreicht.

Erwärmt man einen nahezu farblosen Atopitkristall, so nimmt die Intensität der Gelbfärbung zu und geht bei beginnender Rotglut in ein gelbliches Orange über. Dies weist auf ein Wandern der Absorption bei steigender Temperatur aus dem Ultravioletten nach größeren Wellenlängen hin.

Göttingen, Mineralogisches Institut, Juni 1919.

Über das System Bariumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

Erwiderung.

Von **Ernst Jänecke** in Hannover.

Im Neuen Jahrbuch f. Min. etc., Beil.-Bd. XXXVIII, p. 501—512 gab ich eine kurze Besprechung von Dreistoffsystemen besonderer Art und zeigte, daß das von H. Gemsky untersuchte und anders erklärte System (Ba, K, Na) Cl diesen zugehöre. Auf p. 513—524 desselben Bandes glaubt nun E. Vortisch den Nachweis zu erbringen, daß die von Gemsky gegebene Erklärung doch die richtige sei.

[1] E. Hussak, a. a. O. p. 241.

[2] A. Ehringhaus, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XLI. 1916 p. 376.

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

Für dieses System läßt sich nun leicht mit Hilfe der Z-Funktion (meist thermodynamisches Potential bezeichnet) exakt beweisen, daß die Auffassung von Gemsky und Vortisch falsch ist. In meiner kurzen Besprechung erwähnte ich die Behandlung mit Hilfe des thermodynamischen Potentials flüchtig (p. 503). Aus Mangel an Raum mußte auf diese einzig korrekte Untersuchungsmethode verzichtet werden. Es ist aber notwendig, hier auf dieselbe einzugehen.

Das System (Ba, K, Na) Cl besitzt in der üblichen Dreiecksdarstellung vier ausgezeichnete Punkte, die den Salzen $BaCl_2$, KCl, NaCl und $2KCl.BaCl_2$ entsprechen. Von den binären Systemen ist bekannt, daß sich Mischkristalle nur in dem System (K, Na) Cl, und zwar in ununterbrochener Reihe zwischen KCl und NaCl bilden. Unterhalb etwa 375° zeigt das System (K, Na) Cl Entmischung in festem Zustande. Ternäre Mischkristalle oder eine ternäre Verbindung bilden sich nicht. Die tiefste Temperatur, bei der im ternären Systeme noch Flüssigkeit möglich ist, liegt bei 542°. Im binären System (KNa) Cl besteht aber bei dieser Temperatur im Gleichgewicht noch vollständige Homogenität aller (K, Na) Cl-Mischungen. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich der exakte Beweis dafür führen, daß (Ba, K, Na) Cl dem von mir erörterten System zugehören muß.

Die Z-Funktion hat bei 542° (und konstantem Druck, der bei dieser niedrigen Temperatur für das System ohne Bedeutung ist) für die vier Salze bestimmte Werte. Aus Mangel an Mischkristallen werden für die Systeme KCl—$BaCl_2$ und NaCl—$BaCl_2$ die Zwischenwerte der Z-Werte einfach durch lineare Interpolation erhalten (vgl. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, III. Teil, bearbeitet von Schreinemakers). Die Z-Werte im System KCl—NaCl sind aber stets geringer als die zwischen den Werten für KCl und NaCl linear interpolierten Werte. In der graphischen Darstellung mit Z als Ordinate hat diese Funktion für Mischkristalle bekanntlich eine stets nach unten konvexe Form, indem in den Endpunkten eine Berührung der senkrechten Grenzlinien eintritt. Im Dreistoffsystem erhält man die Z-Werte der Mischungen, wenn man in der räumlichen Darstellung mit Z als Ordinate (in einem regulären dreiseitigen Zylinder) die angegebenen Z-Werte der binären Systeme aufträgt und eine Berührungsebene unterhalb der Z-Werte so abrollt, daß sie stets die Kurve zwischen KCl—NaCl berührt und durch die Z-Werte von $BaCl_2$ und $2KCl.BaCl_2$ geht. Die so erhaltenen Berührungswerte auf der Kurve KCl—NaCl entsprechen den (bei 542°) mit den Salzen $BaCl_2$ und $2KCl.BaBl_2$ koexistierenden Mischkristallen. In dem Systeme kommen also sämtliche Mischkristalle zwischen KCl—NaCl und nicht etwa nur zwei Grenzmischkristalle im festen Gleichgewichtszustande bei 542°, also im erstarrten Zustande, vor. Liegt die abrollende Ebene gleich-

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

zeitig in den Z-Werten von $BaCl_2$ und $2KCl.BaCl_2$, so kann sie nur in einem bestimmten Punkte die Kurve zwischen KCl—NaCl berühren. Dieser Berührungspunkt entspricht dem „Hauptmischkristall" (vgl. p. 503).

Um das Gleichgewicht fest—flüssig zu finden, ist noch die Z-Funktion für flüssige Mischungen hinzuzuziehen. Diese Z-Werte liegen bekanntlich auf einer stetigen Fläche in dem räumlichen dreiseitigen Prisma, die überall nach unten konvex ist und (wie bei Mischkristallen) in den Grenzpunkten berührt. Da bei 542° gerade noch ein Gleichgewicht zwischen fest—flüssig möglich ist, liegt diese Fläche vollständig über der durch Abrollen einer Ebene erhaltenen (diskontinuierlichen) Fläche für die Z-Werte fest und berührt diese in dem ebenen Teile zwischen den Z-Werten für $BaCl_2$, $2KCl.BaCl_2$ und Hauptmischkristall [1]. Der Berührungspunkt entspricht dann dem ternären eutektischen Punkte. Wie man sieht, müssen die für die binären und das ternäre System gefundenen Tatsachen zu dem von mir erörterten Typus führen.

Die von Vortisch gegebenen experimentellen „Beweise" für die Unrichtigkeit meiner Ansicht sprechen denn auch durchaus nicht gegen meine Erklärung. Selbstverständlich habe ich nicht die Ansicht, daß die Unstetigkeit einer bestimmten Abkühlungskurve auf die Überschreitung der sich für das Feld der Mischkristalle ergebenden Talmulde zurückzuführen ist. Vielmehr ist gerade dieser Fall in bezug auf die Erstarrungen beider Art von mir ausführlich erörtert (p. 507 und Fig. 3). Die zweiten Haltezeiten der von Vortisch untersuchten Mischungen lassen sich zwanglos durch Ausscheidung von $BaCl_2$ oder $2KCl.BaCl_2$ erklären. Man muß sich nur darüber klar sein, daß auch die bei der Abkühlung einer Schmelze zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle zwischen KCl und NaCl bei weiterem Abkühlen ihre Zusammensetzung ändern. Hierauf geht Vortisch gar nicht ein, obwohl dieses für die im Dreieck krummlinig verlaufenden Erstarrungsbahnen das wichtigste Merkmal ist. Inwieweit, dem Gleichgewicht entsprechend, der zuerst ausgeschiedene feste Mischkristall sich bei fortschreitendem Erstarren weiter ändert, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Daß diese, besonders die Abkühlungsgeschwindigkeit und das Durchrühren der Mischungen beim Abkühlen, nur beschränkt geändert werden können, wurde von mir ebenfalls früher erwähnt (p. 505).

Im allgemeinen wird in einer Schmelze bei gutem Durchrühren anfangs die Erstarrung mit Gleichgewicht zwischen Schmelze und Bodenkörper vorherrschen, indem die verhältnismäßig geringe Menge Bodenkörper sich noch mit der Schmelze ins Gleichgewicht setzen kann. Nachher, wenn die Mischung dickflüssiger wird, hört die

[1] Der Punkt auf dieser Ebene führt für den allgemeinen Fall zu einem eutektischen oder einem ternären Übergangspunkt.

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

Möglichkeit des Durchrührens auf, und es findet Überkrustung der zuerst ausgeschiedenen Kristalle statt, so daß also nach vollständigem Erstarren ein Unterschied in der Zusammensetzung der als Mischkristalle vorhandenen Bodenkörper besteht, der theoretisch nicht vorhanden sein sollte. Die wirklich durchlaufenen Erstarrungsbahnen bei Auftreten von Mischkristallen liegen also zwischen den beiden theoretisch möglichen Erstarrungsbahnen mit und ohne Gleichgewicht (p. 504—507) zwischen Bodenkörper und Schmelze. In ihrem letzten Teile bis zum Auftreten einer zweiten Kristallart haben sie also meist die Form der idealen Abkühlungskurven ohne Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Schmelze, und zwar um so mehr, je mehr Mischkristalle bereits zur Ausscheidung gelangt sind. Die Erstarrungsbahnen dieser Art sind auf p. 504 in Fig. 1 durch gestrichelte Linien angegeben. Man sieht, daß von dem eutektischen Punkte E zwei solche Kurven ausgehen, woraus folgt, daß zwei verschiedene Mischungsreihen, die sich nach KCl und NaCl hin erstrecken, nach Ausscheidung der Mischkristalle direkt auf den eutektischen Punkt stoßen. Es ist daher in Übereinstimmung mit dem von mir erörterten System (und nicht im Widerspruch, wie Vortisch meint), wenn bei ternären Mischungen mit gleichem $BaCl_2$-Gehalt zwei Mischungen auftreten, die nur eine Haltezeit außer der eutektischen besitzen (p. 519). Außerdem müssen die Mischungen, die dieses Verhalten zeigen, um so mehr auseinanderliegen, je weiter sie vom ternären Eutektikum entfernt sind, gerade wie es von Vortisch gefunden wurde. Also statt Widersprüche volle Übereinstimmung mit dem von mir erörterten Typus. Ebenso spricht die Tatsache, daß Vortisch in Dünnschliffen zwei verschiedene Mischkristalle fand, nicht gegen den von mir erörterten Typus, wie sich ohne weiteres aus der oben erörterten Art der Erstarrung ergibt.

Der von mir erörterte Typus findet sich dagegen nicht in einigen der von mir (p. 503) erwähnten Salzmischungen. Durch neuere Untersuchungen ist festgelegt, daß der Typus einiger binärer Mischungen ein anderer ist, als bis dahin bekannt war. Dadurch wird auch der ternäre Typus ein anderer. Anderseits wird sich natürlich das angegebene Verhalten auch bei komplizierteren Systemen wiederfinden können (vgl. KCl—NaCl—$PbCl_2$. p. 512).

Anm. Der Aufsatz wurde im Herbst 1914 zum Druck angenommen, konnte aber des Krieges wegen bisher nicht erscheinen.

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): Jänecke Ernst

Artikel/Article: Über das System Bariumchlorid Kaliumchlorid Natriumchlorid. Erwiderung. 271-274