

Die auf p. 290 und p. 291 befindlichen Tabellen zeigen eine übersichtliche Zusammenstellung der Resultate zweier Analysen und die Aufstellung der sich aus ihnen ergebenden Formel des Minerals.

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, daß das untersuchte Mineral Normaldolomit von der Formel  $\{CaCO_3 + MgCO_3\}$  ist. Er ist sicher aus dem in der ganzen Gegend anstehenden magnesiumoxydhaltigen Kalkstein dadurch entstanden, daß auf diesen kohlen-säurehaltige Tageswässer einwirkten, die dessen Calciumcarbonat z. T. in Calciumbicarbonat umwandelten und in Lösung fortführten und dadurch den Magnesiumcarbonatgehalt des Gesteins so lange vergrößerten, bis schließlich auf ein Molekül Calciumcarbonat ein Molekül Magnesiumcarbonat kam.

5. Zusammenfassung. — Auf der in der Nähe von Berchtesgaden in Bayern am Südabhange des Untersberges gelegenen Kneifelspitze und in deren Umgegend finden sich kleinere und größere Gesteinsbrocken vor, die sich von dem dort überall anstehenden schwach gelblich gefärbten, magnesiumoxydhaltigen Kalkstein durch ihre weiße Farbe unterscheiden. Sie sind an ihrer Oberfläche durch die Tageswässer oft stark ausgewaschen und besitzen eine feinkörnige, zuckerartige Struktur. Sie haben das spezifische Gewicht 2,792 und geben beim Glühen neben Kohlendioxyd etwas Wasser ab. Sie lösen sich leicht unter Aufbrausen und unter Hinterlassung eines äußerst geringen Rückstands in Salzsäure auf und enthalten im Mittel 30,60 % CaO, 21,69 % MgO und 46,43 % CO<sub>2</sub>, woraus folgt, daß sie Normaldolomit von der Formel  $\{CaCO_3 + MgCO_3\}$  sind.

Breslau, Chem. Laboratorium der städtischen Oberrealschule,  
am 22. Juni 1919.

## Die Mischkristalle (K, Na) Cl in ternären Systemen.

Von **Erh. Vortisch**.

Mit 2 Textfiguren.

Die „kristallographische und thermische Untersuchung des ternären Systems Bariumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid“, deren Ergebnisse H. GEMSKY<sup>1</sup> in seiner Dissertation zusammengestellt hat, veranlaßte E. JÄNECKE<sup>2</sup> zur Veröffentlichung einer Abhandlung „Über Dreistoffsysteme mit drei Bodenkörpern besonderer Art“. Kurz erledigt er in dieser Arbeit das von H. GEMSKY ermittelte Diagramm: „solche Systeme sind zwar möglich, jedoch selten; (Ba, K, Na)Cl ist jedenfalls kein solches“ (p. 502),

<sup>1</sup> H. GEMSKY, Diss. 1913. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXVI. 513—559. 1913.

<sup>2</sup> E. JÄNECKE, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXVIII. 501—512. 1914.

und versucht dann eine bessere Interpretation zu geben, derzufolge Bariumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid ein solches Dreistoffsystem mit drei Bodenkörpern besonderer Art sein soll. Durch eine nochmalige Prüfung der Kristallisationsvorgänge in jenem System<sup>1</sup> konnte ich zeigen, daß die Versuchsergebnisse gegen die Erklärung von E. JÄNECKE sprechen, denn unerfüllt ist gerade die notwendige Voraussetzung, „daß die Mischkristalle, die im binären System in lückenloser Reihe vorhanden sind, nicht im ternären System eine Mischungslücke aufweisen“ (p. 502):

In einer Erwiderung kommt E. JÄNECKE<sup>2</sup> nochmals auf das System Bariumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid zu sprechen, um mit Hilfe des thermodynamischen Potentials zu beweisen, daß die Auffassung von GEMSKY und mir falsch ist. Die Ableitung seines Beweises stützt sich dabei auf die folgenden Voraussetzungen: „Die tiefste Temperatur, bei der im ternären System noch Flüssigkeit möglich ist, liegt bei 542°. Im binären System (K, Na)Cl besteht aber bei dieser Temperatur im Gleichgewicht noch vollständige Homogenität aller (K, Na)Cl-Mischungen“, denn erst „unterhalb etwa 375° zeigt das System (K, Na)Cl Entmischungen im festen Zustande“, und „ternäre Mischkristalle bilden sich nicht“. Sind diese Voraussetzungen richtig und entsprechen sie stabilen Gleichgewichtszuständen, so führen sie ohne Zweifel zu dem von JÄNECKE geforderten Typus eines Dreistoffsystems A—B—C, in dem als Bodenkörper Mischkristalle BC, Verbindung  $A_xB_y = D$  und Komponente A auftreten (E. JÄNECKE, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXVIII. 504, Fig. 1; 512, Fig. 7).

Die experimentelle Erforschung des Systems Bariumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid hat aber ergeben, daß der zu erwartende Typus nicht auftritt. Vielmehr sind die Mischkristalle (K, Na)Cl im ternären Gebiet unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_m$  nicht mehr in lückenloser Reihe vorhanden. Dieselbe Erscheinung konnten H. BRAND<sup>3</sup> und K. TREIS<sup>4</sup> bei der Untersuchung von Dreistoffsystemen, in denen neben Kaliumchlorid und Natriumchlorid die Chloride von Cadmium und Blei die dritte Komponente bilden, beobachten. Von diesen Dreistoffsystemen wären vergleichend heranzuziehen die den analogen Typus aufweisenden Teilsysteme  $(CdCl_2, KCl) - KCl - NaCl$  und  $(2PbCl_2, KCl) - KCl - NaCl$ . Beide Systeme unterscheiden sich nur dadurch von dem Typus des Systems Bariumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid, daß die Verbindung D jetzt einen inkongruenten Schmelzpunkt hat; damit wird aber für

<sup>1</sup> E. VORTISCH, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXVIII. 513—524. 1914.

<sup>2</sup> E. JÄNECKE, dies. Centralbl. 1919. 271.

<sup>3</sup> H. BRAND, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXII. 627—700. 1911.

<sup>4</sup> K. TREIS, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXVII. 766—818. 1914.

den Typus des ternären Systems nichts Wesentliches geändert. Schematisch kann das Konzentrationsdiagramm jener Systeme durch Fig. 1 veranschaulicht werden. Es zeigt die Felder  $\mathcal{A}'$ ,  $\mathcal{D}'$ ,  $\mathcal{B}'$  und  $\mathcal{C}'$ , die den vier kristallisierten Phasen — Komponente A, Verbindung D, B-reiche Mischkristalle und C-reiche Mischkristalle — entsprechen<sup>1</sup>. Bei jenen Systemen sind also die Mischkristalle  $BC = (K, Na)Cl$  bei Gegenwart der dritten Komponente A nur oberhalb einer Temperatur  $T_m$  in lückenloser Reihe existenzfähig, und bei

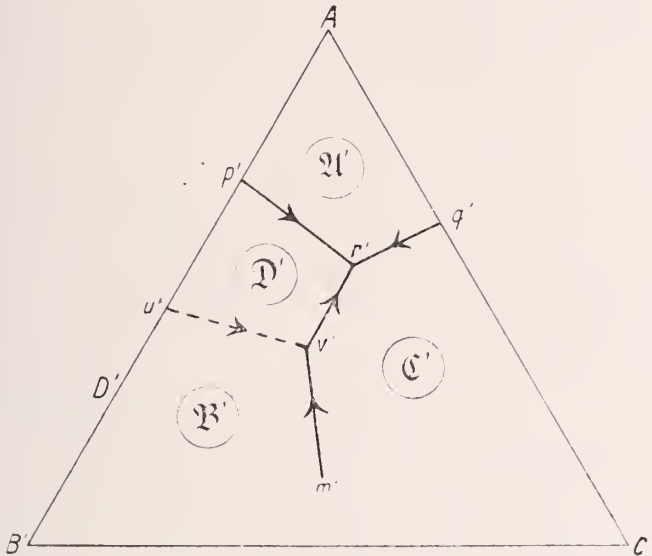


Fig. 1. Das experimentell ermittelte Konzentrationsdiagramm (schematisch) für einige ternäre Systeme aus  $[M]Cl_2-KCl-NaCl$ .

dieser kritischen Temperatur entspringt im Konzentrations-Temperatur-Diagramm eine Kurve  $mv$ , durch welche Schmelzen bestimmt werden, die mit zwei Grenzmischkristallen der Mischungsreihe (BC) im Gleichgewicht sind.

Jenen offenbaren Widerspruch, in welchem die experimentellen Befunde zu dem Typus von JÄNECKE stehen, gilt es zu beseitigen; und um die Lösung dieser Aufgabe ist es wohl auch E. JÄNECKE in seinen Darlegungen zu tun. Da er aber seine Voraussetzungen auch für die von H. GEMSKY, H. BRAND und K. TREIS experimentell erforschten Dreistoffsysteme für unbedingt erwiesen

<sup>1</sup> Bei  $BaCl_2-KCl-NaCl$  ist noch zu berücksichtigen, daß der Umsetzungs- und der eutektische Punkt  $r'$  zusammenfallen.

erachtet, kann für ihn als Ergebnis nur der durch seine Figuren dargestellte Typus Geltung haben. Er versucht es daher um jeden Preis, aus den Resultaten der Versuche jenen Typus zu konstruieren. Das ist ihm jedoch nicht ohne Vergewaltigung einiger experimenteller Befunde möglich, doch hilft er sich über alle Schwierigkeiten mit einem „es ist leicht ...“ oder „wie sich ohne weiteres ergibt ...“ hinweg, um „zwanglos“ die Erstarrung erster oder zweiter Art für die Erklärung heranzuziehen, je nachdem ihm die eine oder die andere zum Ziele führt.

Den Beweis aber, daß seine Voraussetzungen in der Tat zutreffen und stabilen Verhältnissen entsprechen, bleibt uns E. JÄNECKE schuldig. Er konstruiert geradezu erst jenen Widerspruch durch die Annahme, daß diese Voraussetzungen auch für die experimentell erforschten Dreistoffsysteme gültig sind.

Will man jedoch für die Erklärung der Gleichgewichte in jenen Systemen einige Versuchsergebnisse — auf solche allein fußen ja auch die gemachten Voraussetzungen — nicht kritiklos anderen experimentellen Befunden vorziehen, so muß man zunächst die Frage offen lassen, ob sich ternäre Mischkristalle bilden oder nicht, und wie sich die Mischkristalle (BC) bei Gegenwart der dritten Komponente A verhalten.

Die beiden Lösungen, die sich dann für die Klärung jenes vermeintlichen Widerspruches darbieten, haben R. SAHMEN und A. v. VEGESACK<sup>1</sup> in ihrer „Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn ERNST JÄNECKE“ schon früher wie folgt angedeutet:

1. „Eine Verminderung der Mischbarkeit von B und C durch die Gegenwart von A ist nur dann denkbar, wenn A in den Bestand der Mischkristalle eintritt.“
2. „Wenn im Zweistoffsystem B—C sich aus den Schmelzen Mischkristalle (BC) in lückenloser Reihe abscheiden, und im Dreistoffsystem dennoch eine Lücke beobachtet werden sollte, so würde daraus hervorgehen, daß dieselbe auch im Zweistoffsystem vorhanden ist.“

1. Den ersten Weg schlug denn auch H. BRAND<sup>2</sup> ein, um durch die Annahme ternärer Mischkristalle die Kristallisationsvorgänge im System Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid zu deuten, denn „dadurch, daß sich die dritte Komponente an der Bildung der Mischkristalle beteiligt, bleibt die vollständige Mischfähigkeit auf Schmelzen beschränkt, deren Konzentrationen ...“. Er konnte in dem Diagramm eines Schnittes X eine zu höheren Temperaturen ansteigende Kurve  $\nu_1 \mu_1$  verfolgen, die vom Punkte  $\mu_1$  ausgeht, in dem die aus der binären Schmelze gebildeten Mischkristalle (K, Na)Cl sich entmischen. Und daraus

<sup>1</sup> R. SAHMEN und A. v. VEGESACK, Zeitschr. f. phys. Chem. 60. 507. 1907.

<sup>2</sup> H. BRAND, a. a. O. p. 699 u. 687.

folgt BRAND: „In dem Steigen der Entmischungstemperatur bei zunehmendem Gehalt an Cadmiumchlorid ist die Annahme begründet, daß sich auch das Cadmiumchlorid an der Bildung der Mischkristalle beteiligt.“ Dabei wäre es nicht unbedingt erforderlich, daß die Konzentration der dritten Komponente in den Mischkristallen eine experimentell bestimmbare Grenze überhaupt erreicht.

II. Für den zweiten Weg, den ich für die Interpretation der Versuchsergebnisse eingeschlagen habe, veranschaulicht Fig. 2 die Gleichgewichtszustände bei verschiedenen Temperaturen. Er besagt: wenn im ternären System die Kurve  $mv$  bei der Temperatur  $T_m$  beginnt, so daß nur oberhalb  $T_m$  die Mischkristalle (BC) in lückenloser Reihe möglich sind, so muß auch im binären System B—C für stabile Gleichgewichtszustände die Entmischung bei dieser Temperatur einsetzen. Wenn nun im binären System Kaliumchlorid—Natriumchlorid Entmischungen erst unterhalb etwa  $375^{\circ}$  ermittelt werden konnten, so muß dies auf Überschreitung der kritischen Entmischungstemperatur  $T_m$  zurückgeführt werden, eine Erscheinung, die bei Mischkristallen häufig zu beobachten ist. Die Mischkristalle (K, Na)Cl wären dann auch im binären System unterhalb  $T_m$  nicht mehr in einem Zustand stabilen Gleichgewichtes, sie müssen hier als unterkühlte Mischkristalle angesehen werden.

Daß im System Kaliumchlorid—Natriumchlorid tatsächlich Überschreitungen der Entmischungstemperatur vorliegen, und daß der Existenzbereich der Mischkristalle bedeutend kleiner ist, als durch alle bisherigen Messungen ermittelt worden ist, konnte R. NACKEN<sup>1</sup> inzwischen nachweisen. Durch isotherme Erhitzung von längerer Dauer suchte er die bei verschiedenen Temperaturen stabilen Mischkristalle herzustellen. Er fand dabei, daß nur oberhalb  $500^{\circ}$  eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bestandfähig ist.

Die Auffassung von NACKEN geht dann allerdings dahin, daß diese von ihm ermittelte Maximaltemperatur für heterogene Systeme aus zwei gesättigten Mischkristallen der Reihe (K, Na)Cl tatsächlich auch die kritische Entmischungstemperatur der Mischkristalle (K, Na)Cl in den ternären Systemen ist, und daß demzufolge das Auftreten zweier Mischkristallphasen oberhalb  $500^{\circ}$  auch bei Gegenwart des dritten Chlorides nicht stabilen Verhältnissen entsprechen kann. Aber diesem Einwand ist entgegenzuhalten, daß auch bei Anerkennung der kritischen Temperatur  $500^{\circ}$  die in den ternären Systemen beobachteten Erscheinungen stabile Gleichgewichtszustände darstellen können, sofern man nur berücksichtigt, daß die weitere Erhöhung der Entmischungstemperatur bis auf etwa  $600^{\circ}$ ,

<sup>1</sup> R. NACKEN, Sitzungsber. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1918, 192.

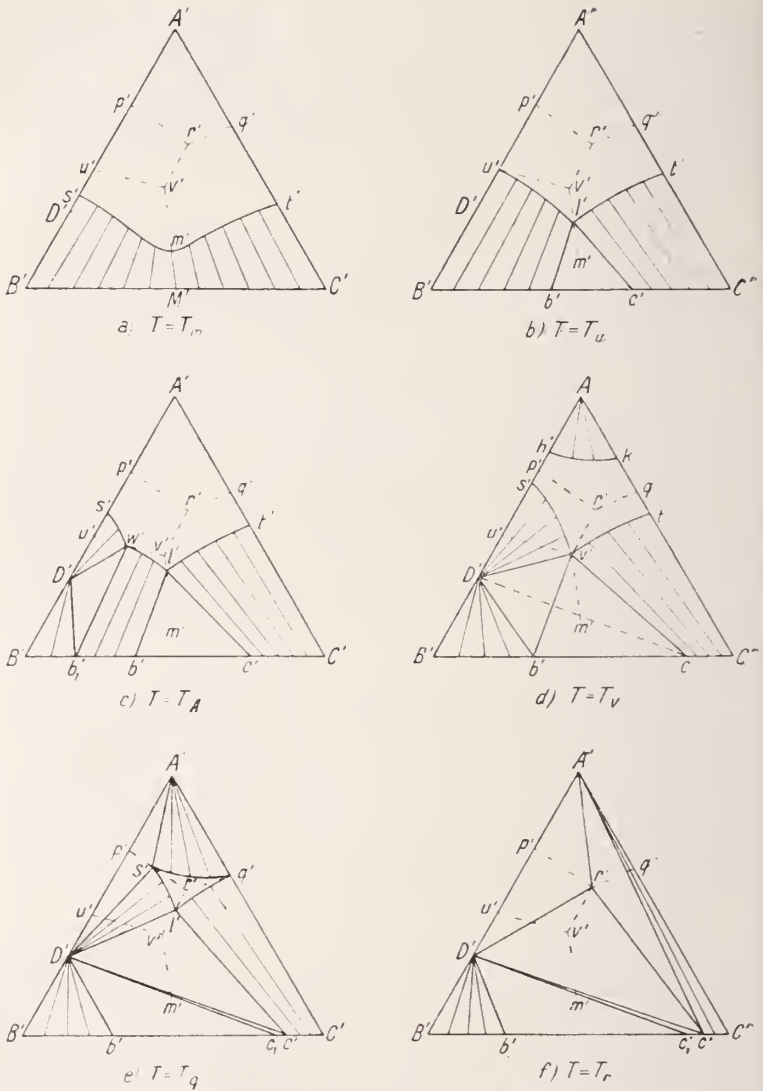


Fig. 2. Ableitung der Gleichgewichte mit Hilfe der  $\zeta$ -Funktion.

wie sie H. BRAND, H. GEMSKY, K. TREIS und ich übereinstimmend beobachtet haben, durch eine geringe ternäre Mischbarkeit gemäß Fall I bedingt sein kann.

Die vorstehenden Ausführungen sollen somit vor allem dartun, daß bei der Aufklärung des Kristallisationsverlaufs das Ergebnis

der experimentellen Prüfung allein das entscheidende letzte Wort sprechen darf. Der Einfluß des jeweiligen dritten Stoffes auf die Mischkristalle (K, Na)Cl kann nämlich die verschiedensten Möglichkeiten bedingen. So hat die Untersuchung der Systeme aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid und dem Chlorid von Cadmium, Barium oder Blei als dritter Komponente ergeben, daß der von E. JÄNECKE geforderte Typus nicht auftritt; durch die Erforschung des Systems  $\text{CaCl}_2\text{—KCl—NaCl}$  hat aber K. SCHOLICH<sup>1</sup> jüngst auch ein Beispiel für JÄNECKE's Dreistoffsystem mit drei Bodenkörpern besonderer Art erbringen können.

Berlin, Min.-petrogr. Institut der Universität, 1919.

## Nachtrag zu meinem Aufsatz: „Über die Funken und den Geruch beim Aneinanderschlagen von Mineralien.“

Von A. Johnsen in Kiel.

CH. DE MORLOT fand in den neolithischen Pfahlbanten von Wangen bei Konstanz und von Robenhausen bei Zürich Schwefelkiesknollen und betrachtete sie als Mittel zur Feenergewinnung. Daraufhin deuteten in ähnlicher Weise E. DUPONT und E. LARTET die Pyritkonkretionen der renntierzeitlichen, also paläolithischen Höhlenschichten des „Tron du Chaleux“ an der Lesse (Belgien) und der „Grotte des Eyzies“ an der Vézère (Dordogne).

Man findet diese Angaben in M. HOERNES „Natur- und Urgeschichte des Menschen“, 14. Lieferung, p. 8; Herr Kollege Wüst machte mich hierauf gütigst aufmerksam.

Somit ist die Verwendung von Schwefelkies zur Feuerbereitung auch für die ältere (diluviale) Steinzeit wahrscheinlich gemacht.

Nach PARKER SNOW (Off Tierra del Fuego. 2. p. 360, London 1857, zitiert nach O. PESCHEL's Völkerkunde, 5. Aufl. p. 148, Leipzig 1881) benutzen die Pescherah auf Feuerland, wo ein hoher Wasserdampfgehalt der Luft den Gebrauch des Feuerquirs erschwert, den Eisenkies; unsere Vermutung, daß dieses Mineral mit RATZEL's „eisenhaltigen Kieseln“ gemeint sein könne, bestätigt sich somit.

<sup>1</sup> K. SCHOLICH. Ternäre Systeme aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid und den Chloriden zweiwertiger Metalle wird im N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XLIII erscheinen.

# 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: 1919

Band/Volume: [1919](#)

Autor(en)/Author(s): Vortisch Erh.

Artikel/Article: [Die Mischkristalle \(K, Na\) Cl in ternären Systemen. 293-299](#)