

Über Diffusionserscheinungen in Silikatschmelzen bei höheren Temperaturen.

Von

Kurd Endell in Berlin.

Mit Taf. VII, VIII und 1 Textfigur.

Inhalt.

	Seite
I. Hinweise auf Diffusionsvorgänge bei höheren Temperaturen, besonders auch im festen kristallisierten Zustand	130—140
a) in der geologischen und mineralogischen Literatur	130—134
b) in der physikalischen und chemischen Literatur	134—140
II. Konzentrisch-rhythmische Bildungen, entstanden durch Diffusionswirkung bei der Entglasung natürlicher und künstlicher Silikatgläser	140—145
III. Versuche über Stoffwanderung infolge von Diffusion beim Kontakt fester kristallisierter basischer Stoffe mit sauren Silikatschmelzen	145—153

Stoffwanderung infolge von Diffusion ist für die Lehre von der Bildung und Umbildung der Mineralien und Gesteine von großer Bedeutung. Zahlreiche Beobachtungen in der Natur zeigen die Häufigkeit derartiger Erscheinungen. Experimentell dagegen ist das Gebiet noch wenig bearbeitet. In dieser Beziehung vermag die Erfahrung der Keramik und Metallurgie¹ manchen wertvollen Hinweis zu geben. Beschäftigt sich doch ein Teil der Keramik fast ausschließlich mit der Temperatureinwirkung auf Silikatgemische, also einer Frage, die für die experimentelle Petrologie von größtem Interesse ist. Die Bedeutung der Metallurgie be-

¹ Auf die Bedeutung der Metallographie für die Eruptivgesteinskunde hat bereits F. RINNE (Fortschr. Min. I. 1911. 181/220) hingewiesen.

schränkt sich mehr auf das Gemeinsame des Temperatureinflusses und der dadurch bedingten Erscheinungen.

Im folgenden werden einige Beobachtungen dieser beiden Wissenszweige über Diffusionswirkungen bei höheren Temperaturen auf die Gesteinslehre angewandt. Der stete Hinweis auf analoge Vorgänge in der Natur mag dies rechtfertigen. Daran schließen sich Versuche über Stoffwanderung infolge von Diffusion beim Kontakt fester kristallisierter basischer Stoffe mit sauren Silikatschmelzen.

I. Hinweise auf Diffusionsvorgänge bei höheren Temperaturen, besonders auch im festen kristallisierten Zustand

a) in der geologischen und mineralogischen Literatur.

Hinweise auf die Wirkung von Diffusion bei erhöhter Temperatur in Silikatschmelzen finden sich bereits bei J. J. H. TEALL¹ (1888) und E. REYER² (1888). Jener nimmt an, daß homogene geschmolzene Massen durch Diffusion gewisser Konstituenten während der Abkühlung heterogen werden können. Dieser wendet bereits die Erfahrung der Metallurgen auf die Differenzierung der Eruptivgesteine an und erklärt das Vorkommen gewisser Erzpartikel in vollkommen erzfreiem Nebengestein dadurch, daß Stoffe von weither gewandert wären. Diese „diffusive Wanderung“ tritt um so leichter ein, je stärker das Magma mit Wasser oder Gasen imprägniert ist.

Zahlreiche Beispiele von Diffusion bringt A. LACROIX³ (1893). Besonders interessant ist der Hinweis auf die kalkhaltigen Einschlüsse in Vesuvlaven. Hierbei findet ein Ausgleich der chemischen Zusammensetzung in der Weise statt, daß in den Kalken Ca, Fe- bzw. Mg-Silikate auftreten, während die Lava am Kontakt ihrerseits Kalksilikate ausscheidet. In Quarz-Feldspatgesteinen, die als Trümmer in Basalt eingeschlossen wurden, ist selbst bei Erhaltung scharfer Grenzen des Einschlusses Ca und Mg hindiffundiert, so daß sich Pyroxene bildeten und die Feldspäte basischer wurden.

¹ J. J. H. TEALL, *British Petrography*. 1888.

² E. REYER, *Theoretische Geologie*. 1888. 184/186.

³ A. LACROIX, *Les enclaves des rochers volcaniques*. Macon 1893.

Über den Stoffaustausch durch Diffusion beim Kontakt handeln die wichtigen Arbeiten von H. J. JOHNSTON-LAVIS¹ (1894). Die von ihm aufgestellte und stets aufs neue verteidigte „osmotische Theorie“ enthält einige neue Punkte. In Gegenden mit lang andauernden aktiven vulkanischen Zentren können im festen Gestein bemerkenswerte chemische Veränderungen eintreten: Elemente werden zugeführt und andere entfernt. Alle zugeführten Elemente stammen aus dem eingedrungenen Magma, das wieder seinerseits durch Aufnahme von Elementen aus dem durchbrochenen Gestein chemisch verändert wird. Wenn auch die Ausdrücke sich geändert haben, so hat JOHNSTON-LAVIS doch bereits vor 30 Jahren das richtig erkannt, was erst 1913 durch die Theorie von E. WARBURG und die Versuche von G. SCHULZE wenigstens für Gläser (vergl. I b) bestätigt wurde: Diffusion (auch im festen Medium) ist ein Ionenvorgang; die dissoziierten Salze diffundieren in Form freier Ionen in das feste Glas, aus dem andere freie Ionen heraustreten.

Die Reichweite der Diffusion im Nebengestein wird mit zunehmender Größe des Intrusivkomplexes wachsen, da eine größere Masse langsamer erkaltet als eine kleinere und die Diffusionsgeschwindigkeit stark von der Temperatur abhängig ist. JOHNSTON-LAVIS glaubt auch, die sogen. basischen Randzonen großer Intrusivmassen durch den Vorgang der Osmose erklären zu können. Die Stoffzufuhr von SiO_2 , Fe_2O_3 und MgO in Kalk einschlüssen der Vesuvlaven konnte er sehr schön an den „rhythmischen Fällungen“ von Olivin und Spinell im Kalk erläutern (vergl. Fig. 1 Taf. VII). Seine Eozoonarbeit², welche die anorganische Bildung dieser vermeintlichen Fossilien dartun soll, ist ein prächtiges Beispiel für die Liesegangschen Schichtungen infolge von Diffusion, die nur in diesem Fall sich bei erhöhter Temperatur und sehr wahrscheinlich in einem festen Medium gebildet haben. Analoge Ringbildungen, die freilich nicht so ausgesprochen sind,

¹ H. J. JOHNSTON-LAVIS, The causes of variation in the composition of igneous rocks. *Natural science*. 4. 1894. No. 24. 134/140.

² H. J. JOHNSTON-LAVIS und J. W. GREGORY, Eozoonal structure of the ejected blocks of Monte Somma. *Scient. Trans. R. Dubl. Soc.* 5. 1894. 259—277.

beobachteten später F. H. HATCH und R. H. RASTALL (1910)¹ an einem Graniteinschluß in Dolomit. Es wird später auf diese Arbeiten zurückgekommen werden.

Ein sehr deutliches Beispiel für den Stoffaustausch beim Kontakt erbrachte E. COHEN² (1899) aus dem Kontakt eines kaukasischen Liparits mit einem Kalkstein. In der Nähe desselben hat der Liparit ca. 6 % CaO in sich aufgenommen. Fern vom Kontakt wurde der Kalk in reinen, weißen Marmor umgewandelt, während er in der unmittelbaren Nähe des Eruptivgesteins zahlreiche Grossulare führte, mit denen er so fest verbunden war, daß eine Trennung unmöglich wurde.

Gegen eine zu weit gehende Anwendung der osmotischen Theorie von JOHNSTON-LAVIS bei der Gesteinsdifferenzierung wendet sich W. C. BRÖGGER³ (1898). Er weist nach, daß derartig große Massive, wie der Essexit von Gran, nicht durch Osmose entstanden sind. Bezüglich der Gesteinsdifferenzierung stellt er eine Diffusionstheorie auf, nach der gewisse stöchiometrische Verbindungen hinzudiffundiert und gleichzeitig andere weggeführt wurden. In dem durch die Anwesenheit von Wasser und Gasen leichtflüssig gemachten Magma sollen sich die SiO₂-armen Fe-, Mg-, Ca-Silikate in der einen, die SiO₂-reichen Alkali-Tonerdesilikate in der anderen Richtung bewegt haben. Die diffundierenden Verbindungen sollen dieselbe stöchiometrische Zusammensetzung gehabt haben wie die Mineralien der Eruptivgesteine. Diese Theorie, die nur eine Diffusion im flüssigen Zustand annimmt, dürfte auf Grund der neueren wichtigen Arbeiten von C. DOELTER⁴ über die elektrolytische und thermolytische Dissoziation der Silikatschmelzen wenig Wahrscheinlichkeit haben.

F. LÖWINSOHN-LESSING⁵ (1899) läßt bezüglich der Gesteinsdifferenzierung wieder Diffusion in Silikatschmelzen sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand gelten.

¹ F. H. HATCH und R. H. RASTALL, *Quat. Journ. Geol. Soc.* **56**. 1910. 507—520.

² E. COHEN, *Mittl. d. Ver. f. Neu-Vorpommern und Rügen.* **31**. 1899.

³ W. C. BRÖGGER, *Das Ganggeföge des Laurdalits.* 1898.

⁴ C. DOELTER, *Zusammengestellt in Handb. d. Mineralchemie. I.* 1912. 712—732.

⁵ F. LÖWINSOHN-LESSING, *Studien über Eruptivgesteine. St. Petersburg* 1899. 311 ff.

Die grundlegenden Beobachtungen von A. LACROIX und JOHNSTON-LAVIS, sowie die daraus gezogenen Schlußfolgerungen scheinen ganz in Vergessenheit geraten zu sein, bis die gleichen Tatsachen von W. LINDGREN¹ (1905) gewissermaßen neu entdeckt wurden. Der reine Medoc-Kalk (96% CaCO_3) ist im Kontakt mit Quarzporphyrdecken vollkommen in einen Kalkeisengranatfels mit etwas Epidot und Magnetit umgewandelt. Es sind also hier durch Diffusion vom Eruptivgestein erhebliche Mengen von SiO_2 und Fe_2O_3 zugeführt worden. Gleichzeitig konnte eine Zuwanderung von S, Cu, Zn nachgewiesen werden, und zwar alles unabhängig von Spalten. Die intensive Umwandlung des Kalkes durch Stoffzufuhr beschränkt sich auf einige Meter, während noch bis zu Entfernungen von 500—600 m vom Eruptivgestein der Kalk durch Granat- und Epidotbildung verändert ist. Die bei ähnlichen Kontakten sehr häufig beobachtete Granatbildung läßt auf eine ziemlich niedrige Temperatur schließen, die jedenfalls unterhalb der Schmelztemperatur des Marmors liegt, da Granat wenigstens bei Atmosphärendruck nur bis ca. 900° stabil ist.

Zu den gleichen Ergebnissen gelangt J. F. KEMP² (1906). Die meist geringe Ausdehnung des direkten Kontaktes erklärt er dadurch, daß die zugeführten SiO_2 und Fe_2O_3 sofort mit dem Kalk unter Silikatbildung reagieren und daher nicht weiter wandern können. Analoges läßt sich bei der Kupfererzbildung beobachten; wo die Cu-beladenen Gase oder Lösungen auf Kalk treffen, entstehen Malachit, Azurit, Cuprit, wo dagegen Silikate vorherrschen, erscheint Chrysokoll.

A. BERGEAT³ betont besonders wieder den Stoffaustausch zwischen Eruptivgesteinen und Kalk. Das Eruptivgestein nimmt im wesentlichen CaO auf, während in den Kalkstein Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO, Mn, S, Cu hineinwandern. Durch diese gegenseitige Stoffübertragung entstehen nach beiden Seiten hin fast die gleichen Kontaktmineralien. Die Granatfelsbildung hat wahrscheinlich bei verhältnismäßig niedriger Temperatur stattgefunden. Die Umwandlung von Diopsid in Granat während der Kontaktmetamorphose bietet ein schönes Beispiel von Diffusion in einem festen kristallisierten Medium: Al_2O_3 und Fe_2O_3 sind hinzudiffundiert.

¹ W. LINDGREN, Prof. pap. U. S. Geol. Survey. No. 43. 1905. 123—194.

² J. F. KEMP, C. R. Intern. Geol. Congrès. Mexiko. 1906. 519—531.

³ A. BERGEAT, Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXVIII. 1909. 421—573.

Die Versuche von F. LÖWINSOHN-LESSING¹ (1911), der Pyroxenit und Dunit acht Monate auf 1200—1300° im Mauerwerk eines Martinofens erhitzte, ergaben sowohl chemische als auch mineralogische Umlagerungen im festen kristallisierten Zustand. Freilich ist bei der hohen Temperatur die Mitwirkung wenn auch geringer Schmelzmittel infolge der natürlichen Beimengungen nicht ausgeschlossen.

Die geologischen und mineralogischen Beispiele von Diffusionswirkung bei höheren Temperaturen im flüssigen und festen Zustand lassen sich beliebig vermehren. Zahlreiche Hinweise finden sich noch in dem Buch von R. E. LIESEGANG² und den Untersuchungen von R. BRAUNS³ über Auswürflinge des Laacher Seegebietes.

Ehe zu eigenen Versuchen übergegangen wird, sollen kurz die wichtigsten Ergebnisse der physikalischen und chemischen Forschung, soweit sie für das vorliegende Thema in Betracht kommen, besprochen werden.

b) in der physikalischen und chemischen Literatur.

Der Ausgleich von Konzentrationsverschiedenheiten in Gasen und Flüssigkeiten auf dem Wege der Diffusion ist so selbstverständlich, daß der bloße Hinweis genügt. Die Diffusion von Gasen durch erhitzte feste kristallisierte und amorphe Stoffe, wie Metalle und Gläser, ist durch zahlreiche Beobachtungen erwiesen.

Für die Gesteinsbildung und -umbildung ist die Kenntnis von Diffusionsvorgängen in festen amorphen oder kristallisierten Stoffen besonders wertvoll, da viele Beobachtungen in der Natur auf eine Umlagerung im Festen schließen lassen. Weiterhin verdienen solche Fälle Berücksichtigung, in denen Verbindungen oder Mischkristalle, z. B. Silikate, durch Reaktion mehrerer z. T. kristallisierter Stoffe im festen Zustand experimentell dargestellt wurden.

¹ F. LÖWINSOHN-LESSING, Centralbl. f. Min. etc. 1911. 607—614.

² R. E. LIESEGANG, Geologische Diffusionen. Leipzig 1913.

³ R. BRAUNS, Kristalline Schiefer des Laacher Seegebietes und ihre Umbildung zu Sanidinit. Stuttgart 1911, und dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXIV. 1912. 85—175 und Beil.-Bd. XXXV. 1912. 119—220.

Jeder Entglasung natürlicher und künstlicher Gläser geht ein Diffusionsvorgang voraus, da sich sonst nicht häufig wiederkehrende Verbindungen aus chemisch verschiedenen Gläsern bilden könnten. Dafür sprechen auch die vielfach um Kristallite beobachteten Höfe, die besonders in farbigen Gläsern auffallen. Bei Gläsern, die als unterkühlte Flüssigkeiten aufgefaßt werden, wird wohl die von C. DOELTER beobachtete elektrolytische Dissoziation bei den Entglasungstemperaturen diese Erscheinung begünstigen. Jedoch bereits bei 250° konnten in jüngster Zeit E. WARBURG¹ und G. SCHULZE² die Diffusion von Metall aus geschmolzenem Silbernitrat in Thüringer Glas verfolgen. Das Silber diffundiert in Form freier Ionen in das Glas; für jedes eintretende Silberion tritt ein Natriumion aus. Die Diffusion ist ein Ionenvorgang. Die in das Glas diffundierende Silbermenge (M) ist in Übereinstimmung mit einer von E. WARBURG aufgestellten Theorie der Wurzel der Diffusionsdauer (t) und der Wurzel aus der Leitfähigkeit des Glases (λ) \times absolute Temperatur (T) proportional (bei Änderung der Leitfähigkeit durch Änderung der Temperatur). Folgende theoretisch abgeleiteten Gesetze wurden durch das Experiment bestätigt:

$$1) M = C\sqrt{t} \text{ und } 2) M = C, \sqrt{\lambda \cdot T}.$$

Über die Diffusion fester kristallisierter Stoffe ineinander gibt es zahlreiche Beispiele bei den Metallen³. Die Vereinigung von Zink und Kupfer durch 8stündiges Erhitzen auf 400° beobachtete bereits W. SPRING⁴, der auch die Schweißbarkeit der Metalle auf Diffusion im festen Zustand zurückführte. Die Wanderung von Gold in Blei wurde von ROBERTS-AUSTEN⁵ bei verschiedenen Temperaturen, auch bei Zimmertemperatur, quantitativ verfolgt. G. MASING⁶ untersuchte eine größere Anzahl von stark gepreßten Metallpaaren, die auf verschiedene Temperaturen erhitzt waren. Die Diffusion erreichte überall da sichtbare Werte, wo feste Lösungen gebildet

¹ E. WARBURG, Ann. d. Phys. **40**. 1913. 327—334.

² G. SCHULZE, Ann. d. Phys. **40**. 1913. 335—367.

³ Es sei hier auf die ausgezeichnete Zusammenstellung von C. H. DESCH hingewiesen: Raport on Diffusion in Solids. Brit. Assoc. f. advts. of sci. 1912.

⁴ W. SPRING, Zeitschr. phys. Chem. **15**. 1894. 73.

⁵ ROBERTS-AUSTEN, Phil. Trans. 187 A. 1896. 283.

⁶ C. MASING, Zeitschr. f. anorg. Chem. **62**. 1909. 265.

wurden, deren Anwesenheit durch Aufnahme von Erhitzungskurven und mikroskopische Untersuchung geprüft wurde. Wismut und Thallium diffundieren nach einem Jahr bereits bei Zimmertemperatur ineinander.

G. BRUNI und D. MENEGHINI¹ überzogen Nickel- und Golddrähte mit Kupfer oder Silber und erhitzen sie unterhalb der Schmelztemperatur der entsprechenden Mischung. Das Vorrücken der Diffusion wurde durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt. Die schließlich erreichten Grenzwerte entsprachen den von anderen Forschern für dieselben festen Lösungen erhaltenen Werten. Gleiche Versuche mit einem elektrolytisch aus zahlreichen feinen abwechselnden Schichten von Nickel und Kupfer aufgebauten Draht gaben wegen der außerordentlich vergrößerten Berührungsfläche bereits beim Erwärmen auf 500° deutliche Diffusion. Beim Erhitzen auf 1000° war schon nach 2 Stunden eine vollständige gegenseitige feste Lösung eingetreten.

Konzentrationsverschiedenheiten, wie die sogen. Zonen, die aber nie so schön ausgebildet (und meist auf eine Zone beschränkt) sind, wie bei den bekannten zonar gebauten Silikaten, gleichen sich bei Metallen sehr leicht aus, wenn nur die Temperatur etwas gesteigert wird. „Werden zwei Kristalle, die miteinander zu reagieren trachten, durch dazwischenliegende dritte daran gehindert, so vollzieht sich die Reaktion durch diese trennende Kristallart, was nur durch Diffusion möglich ist. In dieser Beziehung können heute also keine Unterschiede zwischen kristallisierten und flüssigen Lösungen gemacht werden².“

Ähnliche Versuche wie mit Metallen führten G. BRUNI und D. MENEGHINI³ auch mit den Salzen Natriumchlorid und Kaliumchlorid aus. Die kontinuierliche Mischungsreihe dieser Salze zerfällt beim langsamen Abkühlen unterhalb 400° in die Komponenten. Durch Erhitzung der mechanischen Mischung oberhalb 400° und unterhalb des Minimums der Schmelzkurve 654° bildeten sich die entsprechenden Mischkristalle, wie aus der Bestimmung der Lösungswärmen geschlossen werden konnte, die bei

¹ G. BRUNI und C. MENEGHINI, Intern. Zeitschr. f. Metallographie. II. 1911. 26—35.

² W. GUERTLER, Metallographie. I. 1912. 56—57.

³ G. BRUNI und D. MENEGHINI, Atti. Acc. R. Instit. Sci. Veneto. 71. 1911/1912. II. 195—202.

Mischkristallen kleiner sind als bei mechanischen Gemischen gleicher chemischer Zusammensetzung. Die Diffusionsgeschwindigkeit, d. h. also die Bildungsgeschwindigkeit der Mischkristalle, ist bei 600° bereits sehr groß und bei 500° wahrnehmbar. Sie wächst mit dem Dispersitätsgrad der Komponenten und ist daher am größten, wenn die abgeschreckten Mischkristalle bei Zimmertemperatur in ca. 14 Tagen zerfallen waren und dann wieder erhitzt wurden.

Auch die von R. NACKEN¹ beobachtete Bildung des Doppelsalzes Glaserit $\text{Na}_2\text{S O}_4 \cdot 3 \text{K}_2\text{S O}_4$ aus der kontinuierlichen Mischungsreihe der Alkalisulfate bei niedriger Temperatur schließt einen Diffusionsvorgang im festen kristallisierten Zustand ein.

Bei den Silikaten, die für die Gesteinslehre am wichtigsten sind, liegen Beobachtungen über Bildung im festen Zustand vor. Wichtig sind besonders die systematischen Untersuchungen von J. W. COBB², der gefälltes CaCO_3 und SiO_2 im Molekularverhältnis 1 : 1 auf verschiedene Temperaturen wechselnde Zeiten erhitzte und durch die in n-HCl-Lösung während einer Stunde gelöste SiO_2 -Menge das Fortschreiten der Silikatbildung verfolgte. Nach 28stündiger Erhitzung auf 800° war keine Kohlensäure mehr festzustellen, die lösliche Kieselsäure betrug 2,5 %. Nach 1stündigem Erhitzen auf 1100° gingen bereits 5,8 %, nach 1stündigem Erhitzen bei 1200° 14,4 % SiO_2 in Lösung. Die auf 1200° erhitzte Masse war noch völlig locker. Kalksilikat bildet sich also im festen Zustand aus den reinen Komponenten bei Temperaturen, die weit unterhalb des Eutektikums liegen (1426° zwischen CaSiO_3 und SiO_2 , 1440° zwischen CaSiO_3 und Ca_2SiO_4 nach A. L. DAY und Mitarbeitern). Als SiO_2 wurde reiner gepulverter Quarz verwandt. Da man annehmen kann, daß CaO bei längerem Erhitzen auf 1000 bis 1200° kristallin wird (vergl. die Bemerkungen von F. E. WRIGHT³ über die Kornvergrößerung von CaO bei höheren Temperaturen), so haben hier zwei kristallisierte feste Stoffe miteinander reagiert. Ganz analoge Versuche

¹ R. NACKEN, Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXIV. 1907. 54—62. Centralbl. f. Min. etc. 1910. 262—271. Sitz.-Ber. Akad. d. Wiss. Berlin 1910. 1016—1026.

² J. W. COBB, Journ. Soc. Chem. Industr. 1910. 69—74, 250—259, 335—336, 399—404, 608—614, 799—802.

³ Zeitschr. anorg. Chem. 68. 1910. 397—398.

fürhte COBB auch mit Kalksilikaten anderer molekularer Zusammensetzung, ferner mit Kalkaluminaten, Natriumsilikaten und Natriumaluminaten, sowie mit Mischungen der 3 bzw. 4 Komponenten Na_2O , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 mit dem gleichen Erfolge aus. In allen Fällen war der Einfluß der Reaktionstemperatur größer als der der Zeitdauer. Als Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung der Reaktion in Festen vermutet COBB die Bildung einer dampfähnlichen Schicht „quasi vaporous film“ von gleicher Zusammensetzung, die bei den Komponenten weit unterhalb der Reaktionstemperatur im flüssigen Zustand auftritt und dadurch die chemische Reaktion ermöglicht. Daneben findet aber auch wahre Diffusion im Festen statt. Analoge eigene Versuche über die Bildung von Mg-, Zn-, Ba-Silikaten und -Aluminaten im festen Zustand führten zu dem gleichen Ergebnis¹.

Ähnliche Vorstellungen über Reaktionen in festen Silikatgemischen hat auch CLIFFORD RICHARDSON² bezüglich des Portlandzementes geäußert. Die Sinterung des Portlandzements beruht nach ihm auf einer Diffusion der Komponenten unterhalb ihrer Schmelztemperatur bzw. der ihrer Verbindung oder festen Lösungen. Als instruktives Beispiel wird Eisenoxyd genannt, das auf weißen Portlandzement gebracht nach mäßigem Erhitzen in diesen hineinwandert, was aus der Gelbfärbung des Klinkers ersichtlich ist. Die Bildung von Kalkferriten um mehr als 100⁰ unterhalb der Schmelztemperatur wurde von S. HILPERT und E. KOHLMAYER³ beobachtet.

Auffallend ist die Tatsache, daß sowohl Sinterung als auch Kornvergrößerung besonders bei den Stoffen auftreten, die unterhalb ihrer Schmelztemperatur merklich flüchtig sind. Ein sehr gutes Beispiel für Kornvergrößerung weit unterhalb der Schmelztemperatur bieten zahlreiche Metalle und besonders MoO_3 . Kornvergrößerung durch einfaches Erhitzen konnte ferner bei den

¹ Vergl. meinen Vortrag auf der Naturforscherversammlung, Wien, September 1913; ref. Chem. Ztg. 1913. 1177 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1913. 582.

² CLIFFORD RICHARDSON, The constitution of Portland-Cement from a Physical-Chemical-standpoint. New York 1904. p. 17, und Journ. Soc. Chem. Industr. 1905. 733.

³ S. HILPERT und E. KOHLMAYER, Berl. Ber. 42. 1909. 4592 und E. KOHLMAYER, Metallurgie. 1909.

reinen Oxyden Ca O , Mg O , $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, Ti O_2 , Zr O_2 , Si O_2 ¹ z. T. weit unterhalb der Schmelztemperatur beobachtet werden. Auch die von F. RINNE und H. E. BOEKE² Sammelkristallisation genannte Kornvergrößerung von Ca C O_3 gehört hierher. Infolge des höheren Dampfdrucks verflüchtigen sich die kleineren Teile eher als die größeren, die allein übrig bleiben, und auf denen sich die verdampften kleineren möglicherweise kondensieren können (Kornvergrößerung). Bei inniger Mischung solcher Stoffe mit anderen begünstigt die Verdampfung den Reaktionseintritt (Sinterung). Sublimation unterhalb des Schmelzpunktes und Diffusion im festen Zustand können zurzeit in ihrer Wirkung nicht scharf voneinander gesondert werden.

Die in reinem erhitzten Kaolin oberhalb 1350° von GLASENAPP³ beobachtete und von A. ZÖLLNER⁴ bestätigte Sillimanitbildung erfordert eine Reaktion der beim Wasserverlust (ca. 600°) durch Aufspaltung des Moleküls freigewordenen Komponenten $\text{Al}_2 \text{O}_3$ und 2 Si O_2 . Da reiner Kaolin erst bei 1740°⁵ als Mischung von Sillimanit und Cristobalit schmilzt, findet auch hier die Sillimanitbildung im festen (wahrscheinlich kristallisierten) Zustand statt.

Es wurden absichtlich nur solche Fälle angeführt, in denen Flußmittel, wie sie in der Natur stets vorkommen und niedriger schmelzende Eutektiken oder sich zersetzende Verbindungen bilden, fehlen. Falls solche, wenn auch nur in geringen Mengen, vorhanden sind, verlaufen diese Reaktionen wahrscheinlich infolge intermediärer Lösung erheblich rascher unter gleichzeitiger Bildung größerer Kristalle (vergl. EBELMEN's Mineralsynthesen aus dem Borsäurefluß und viele neuere Beobachtungen).

Aus den zitierten Versuchen bei Gläsern, Metallen, Salzen und Silikaten ergeben sich folgende festgestellte Tatsachen:

¹ K. ENDELL und R. RIEKE, Min. Mitt. **31**. 1912. 511; darin Angaben über Si O_2 . Die Beobachtungen an den anderen Oxyden werden in einer Arbeit über „Kornvergrößerung und Sinterung“ an anderer Stelle ausführlich behandelt werden.

² F. RINNE und E. BOEKE, Min. Mitt. **27**. 1908. 393—398.

³ GLASENAPP, Tonindustriezeitung. 1907. No. 89.

⁴ A. ZÖLLNER, Diss. Techn. Hochsch. Berlin 1908. 47—56.

⁵ Neueste Bestimmung von C. W. KANOLT, Melting points of fire bricks. Technologic Papers Bureau of Standard. No. 10. Washington. 1912. p. 14.

1. Diffusionsmöglichkeit im amorph-festen und kristallisiert-festen Zustand bei allen Temperaturen.
2. Stofftransport durch Diffusion innerhalb ungleich konzentrierter fester amorpher und kristallisierter Stoffe, begünstigt durch mögliche Bildung von Mischkristallen oder Verbindungen.
3. Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, der Zeitdauer ihrer Einwirkung und der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, wird im folgenden der Versuch gemacht, gewisse Gesteinstexturen und Erscheinungen der Metamorphose zu erklären. Nachbildungen im Laboratorium unter bekannten Bedingungen werden die deduktiven Schlüsse stützen.

II. Konzentrisch-rhythmische Bildungen, entstanden durch Diffusionswirkung bei der Entglasung natürlicher und künstlicher Silikatgläser.

Die konzentrisch-rhythmische Textur der Achate hat R. E. LIESEGANG¹ durch Übersättigungserscheinungen von Eisensalzen, die in Kieselsäuregallerte diffundierten, erklärt. In einer neueren Arbeit² wird für die Rhythmogenie Keimisolierung verantwortlich gemacht. Dadurch, daß die nach Erreichung der metastabilen Grenze spontan gebildeten Keime aus der Lösung entfernt oder durch Lokalisierung unwirksam gemacht werden, kann erst wieder eine neue übersättigte Zone entstehen, wodurch im Wiederholungsfalle ein Rhythmus ermöglicht wird. Nach dem Prinzip der Keimisolierung können sich Rhythmen bei Verdunstung von Salzlösungen wie auch bei primärer sphärolithischer Kristallisation bilden. Bei dieser setzt wahrscheinlich die bei der Kristallisation

¹ R. E. LIESEGANG, Centralbl. f. Min. etc. 1910. 593—597, und 1911. 497—507.

² R. E. LIESEGANG, Über schalig disperse Systeme. II. Kolloid-Zeitschr. 1913. 269—270.

freiwerdende Wärme die Sättigungskonzentration der umgebenden Zone herauf, so daß sich neue Keime erst in gewisser Entfernung bilden können. Darauf hat zuerst J. P. IDDINGS¹ bei seinem Erklärungsversuch der Lithophysen hingewiesen. Beispiele derartig konzentrisch-rhythmisch abgesetzter sphärolithischer Kristallisation einfacher Stoffe finden sich unter den Eisblumenpräparaten LIESEGANG'S² und sind beim Kupfersulfat, Cinchonidin, Hippursäure etc. in vollkommener Weise reproduziert von H. HAUSWALDT³.

Keimisolierung scheint eine notwendige und vielleicht auch ausreichende Bedingung für die Entstehung der konzentrisch-rhythmischen Bildung bei der Entglasung natürlicher und künstlicher Silikatgläser zu sein. Die verhältnismäßig große Viskosität der Gläser bei den Entglasungstemperaturen macht wie in den zähen Kieselsäuregallerten die Keime durch Lokalisierung unwirksam und begünstigt dadurch die Entstehung des Rhythmus. Die von J. P. IDDINGS von einem ähnlichen Gesichtspunkt aus betrachteten Lithophysen in vulkanischen Gläsern wurden bereits erwähnt. Dabei spielen auch entweichende Gase eine nicht unwesentliche Rolle.

A. BRUN⁴ konnte derartige Schalenkugeln durch monatelanges Erhitzen von Obsidianen verschiedener Fundpunkte auf 500—550° künstlich nachbilden. Ein mir liebenswürdigerweise überlassener Schriff ist in Bild 2 Taf. VII in 30facher Vergrößerung dargestellt. Der Ausgangspunkt der radialstrahligen Kristallfasern bildet stets das Zentrum der konzentrischen Ringe. Die nach BRUN im Obsidian vorhandenen Gase Cl₂, C O₂, H Cl, N₂ etc. durchdringen ihn bei 500° und wirken als Mineralisatoren beschleunigend auf die Kristallisation, die infolge von Übersättigung und nachfolgender Keimisolierung konzentrisch-schalige Gebilde entstehen läßt. So bläht sich ein 30 Tage auf ca. 530—550° erhitzter Obsidian bei höherem Erhitzen nicht mehr auf wie ein gewöhnlicher Obsidian, ein Zeichen, daß bereits alle Gase entwichen

¹ J. P. IDDINGS, Am. Journ. Sci. 1887. 36. VII. Ann. Rep. U. S. Geol. Surv. 1888. 249—295.

² Nach den mir liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellten Originalpräparaten.

³ H. HAUSWALDT, Interferenzerscheinungen im polarisierten Licht. II. 1904. Taf. 56—58.

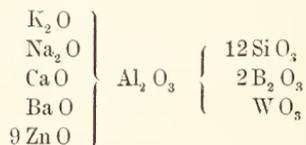
⁴ A. BRUN, Arch. Sci. Phys. Nat. Genf, Juli 1902 und 18. April 1907.

sind. Eine Identifizierung der Kristalle war wegen ihrer feinstrahligen Ausbildung nicht möglich.

Ganz analoge Ringbildungen kommen auch in künstlichen Gläsern vor. A. DAUBRÉE¹ erhitze Kalknatronglas wochenlang zusammen mit reinem Wasser auf ca. 400° und erhielt konzentrische Schalen, die oft auf 1 mm Dicke 10 Schichten erkennen ließen. Die innere Schicht bestand aus Quarz, die Entglasungszonen aus Chalcedon und aus dunkelgrünem Augit. In einem entglasten Industrieglas beobachtete L. V. PIRSSON² Sphärolithe mit mehreren (bis zu 10) genau konzentrischen Ringen, „wie man sie auch in manchen Rhyolithen findet“. Die Kristalle selbst wurden als künstlicher Diopsid bestimmt.

Nach den genauen Analysen von F. GELSTHARP³ enthalten die technischen Gläser im Mittel 1 % Natriumchlorid und Natriumsulfat; F. MYLIUS und E. GROSCHUFF⁴ konnten in vielen Gläsern auch Wasser nachweisen. Bei den Entglasungstemperaturen ermöglichen diese flüchtigen Beimengungen eine größere molekulare Beweglichkeit, die Diffusionsvorgänge beschleunigen. Ähnlich wird auch die durch die elektrische Leitfähigkeit bei den Entglasungstemperaturen nachgewiesene Dissoziation der Silikatgläser wirken.

Als weiteres Beispiel für primär entstandene konzentrisch-schalige Strukturen in Silikatschmelzen seien einige Kristallglasuren der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin angeführt, die ich der Liebesswürdigkeit von Herrn Prof. H. MARQUARDT verdanke. Die Glasuren entsprachen etwa folgender keramischen Formel, woraus sich die nachstehenden Molekular- und Gewichtsprozente berechnen lassen.



¹ A. DAUBRÉE, *Experimentalgeologie*, deutsch von A. GURLT. 1888. 132.

² L. V. PIRSSON, *Am. Journ. Sci.* **30** 1910. 98.

³ F. GELSTHARP, *Löslichkeit einiger Salze in Glas*, *Trans. Am. Ceramic Soc.* **14**. 1912. 665—670.

⁴ F. MYLIUS und E. GROSCHUFF, *Zeitschr. anorg. Chem.* **55**. 1907. 100—117.

	Molekular- proportionen	Molekular- prozente	Gewichts- prozente
Si O ₂	12	41,4	31,6
Al ₂ O ₃	1	3,45	4,4
B ₂ O ₃	2	6,9	6,1
W O ₃	1	3,45	10,1
ZnO	9	31,0	31,9
CaO	1	3,45	2,4
BaO	1	3,45	6,7
K ₂ O	1	3,45	4,1
Na ₂ O	1	3,45	2,7
	29	100,00	100,0

Die Glasuren wurden bei Segerkegel 8—10 \sim 1250—1300° aufgebrannt. Bei der langsamen Abkühlung im Industrieofen, die ca. 6—8 Stunden von 1300°—800° dauerte, haben sich besonders 2 Kristallarten gebildet. In W O₃-freien, sonst aber gleich zusammengesetzten Glasuren sind die Kristalle häufig soweit entwickelt, daß sich folgende optische Eigenschaften ermitteln lassen. Es sind stark licht- und doppelbrechende Nadeln mit gerader Auslöschung und einachsig positivem Interferenzbild. Die Unlöslichkeit in Salzsäure spricht für Zinkmetasilikat. Der leicht in HCl lösliche Willemit kommt daher nicht in Frage. Das Aufleuchten unter der Einwirkung von Radiumstrahlen wurde gleichfalls beobachtet. In den Wolframsäure enthaltenden Glasuren sind die Zinksilikate fast stets sphärolithisch ausgebildet und zeigen dann einen vom Zentrum der radialstrahligen Kristallisation ausgehenden Rhythmus, wie er in Bild 3 auf Taf. VII und Bild 1 und 2 auf Taf. VIII dargestellt ist. Bild 2 Taf. VIII zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit den Kugelgraniten aus Virvik in Finnland. Außer der Bänderung sind auch primäre „Verwerfungen“ erkennbar, auf deren Vorkommen R. E. LIESEGANG¹ beim Trinatriumphosphat hinwies.

Aus den wechselnden Abständen der konzentrischen Ringe kann nicht auf die Diffusionsrichtung geschlossen werden, da einem Wachsen der Abstände bei zentrifugaler Diffusion die bei weiterer Abkühlung zunehmende Zähigkeit der Glasurschmelze entgegenwirkt. Man vergleiche dazu das instruktive Bild der durch Temperaturveränderung gestörten Systeme von Silberchromatlinien

¹ R. E. LIESEGANG, Naturwiss. Wochenschr. 1913. No. 25.

bei R. E. LIESEGANG („Geologische Diffusionen“ p. 99 Fig. 6). Die Ringe sitzen in manchen Fällen nur auf der Oberfläche. Die verhältnismäßig dünne Glasurhaut hat voraussichtlich Stoffe aus den Scherben aufgelöst, die eine Entstehung des Rhythmus im Innern der Glasur verhinderten. Sie entsprechen matten Zonen der sonst glänzenden Glasur und wurden durch Einreiben mit Graphit, der nur auf ihnen haftete, besser sichtbar gemacht. Einen Dünnschliff in 30facher Vergrößerung stellt Bild 3 Taf. VII dar. Es macht hier manchmal den Eindruck, als ob bei der Entglasung freiwerdende Gase (aus den Werkstoffen der Glasurmischung) zentrifugal diffundiert wären und in rhythmischen Abständen eine Kornvergrößerung der Fasern hervorgebracht hätten. Dieser Vorgang hat möglicherweise gleichzeitig bzw. unmittelbar nach der Kristallisation stattgefunden, was auch für den künstlichen Perlit BRUN's angenommen wurde. Wegen der faserigen Ausbildung ist auch hier eine Identifizierung ausgeschlossen.

Außerdem hat sich noch eine zweite Generation von Kristallen abgeschieden, welche die Zinksilikatfiguren häufig verdeckt. Diese, die Interferenzfarben dünner Blättchen zeigenden, sehr feinen Kristallskelette sind wahrscheinlich Kalk- oder Zinkwolframate, die allein von den hier in Betracht kommenden Wolframatenn unter der Einwirkung von Radiumstrahlen aufleuchten¹. Bei der Wiedererhitzung einer derartigen Glasur, wobei die Temperatur in je 7 Minuten um 50° stieg, verschwanden die irisierenden Kristalle bei ca. 1150°, während die Zinksilikate erst bei ca. 1200° allmählich resorbiert wurden, und bei 1250° völlig verschwunden waren. Es ist dies ein Beweis dafür, daß sich die ganze komplizierte Struktur erst bei der 6—8 Stunden dauernden Abkühlung der Glasur gebildet hat.

An Beispielen von natürlichen und künstlichen Silikatgläsern war gezeigt worden, daß konzentrisch-schalige Gebilde primär durch Entglasung entstehen können. Der Rhythmus wurde mit Diffusionserscheinungen in Zusammenhang gebracht. Freilich konnte wegen der sphärolithischen Ausbildung der Kristalle in keinem

¹ K. ENDELL, Über selbstleuchtende Farben und Glasuren. Sprechs. f. Keramik. 1911. No. 13. Die Prüfung mit Radiumstrahlen dieser Glasuren wurde durch das lebenswürdige Entgegenkommen von Prof. Dr. O. HAHN und Fräulein Dr. E. MEITNER ermöglicht, denen ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Fälle entschieden werden, ob nur eine oder mehrere Kristallarten (wie bei den Kugelgraniten) sich an der Entstehung der konzentrischen Rhythmen beteiligten. Perlitähnliche Gebilde größeren Maßstabs sind die Kugelgranite, Kugeldiorite etc., von denen einzelne nach K. v. CHRUSTSCHOFF¹ primären Ursprungs sind. Diffusionsbewegungen werden auch bereits in dieser Arbeit zur Erklärung herangezogen, allerdings noch nicht in Beziehung zur Rhythmenbildung. Die primäre Entstehung von Kugelgraniten in einem einheitlichen, abkühlenden Magma hat auch J. H. L. VOGT² durch Übersättigung erklärt. Der Rhythmus sei durch die infolge von Übersättigung hervorgerufene abwechselnde Überschreitung der eutektischen Linie bedingt. Dies stände im Einklang mit der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der einzelnen Kalotten.

Vielleicht darf man in diesem Zusammenhang auch auf die von A. G. HÖGBOM³ für primär gehaltene Bänderung salischer und femischer Gesteine auf Ornö Hufvud hinweisen. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß auch in einem derartig großen Umfang eine Entmischung infolge von Übersättigung und Diffusion zu einer ähnlichen, also primären Bänderung führen könnte.

III. Versuche über Stofftransport infolge von Diffusion beim Kontakt fester kristallisierter basischer Stoffe mit sauren Silikatschmelzen.

In der geologischen und mineralogischen Literaturübersicht (vergl. Ia) war auf die Häufigkeit der Stoffwanderung besonders bei pneumatolytischem Kontakt hingewiesen. Derartige Stoffumlagerungen sind naturgemäß bei möglichst großer chemischer Verschiedenheit der miteinander reagierenden Gesteine, sowie bei Einschlüssen am deutlichsten erkennbar. Während dieser Vorgang meist nach beiden Richtungen hin kontinuierlich verläuft, wurden auch vereinzelt rhythmische

¹ K. v. CHRUSTSCHOFF, Über holokristalline makrovariolitische Gesteine. Mem. Acad. Sci. St. Petersburg. VII. 42. 1894. No. 3. 231, etc.

² J. H. L. VOGT, Min. Mitt. 25. 1906. 396—404.

³ A. G. HÖGBOM, Bulletin Geol. Inst. Upsala. X. 1910. 149—195. Bes. die Figuren 1 und 12. Vergl. auch R. E. LIESEGANG, Geol. Rundschau. IV. 1913. 407.

Diffusionserscheinungen beobachtet, die wegen der Wichtigkeit für die Dynamik kurz besprochen werden sollen.

Ein sehr schönes Beispiel bieten die bereits erwähnten, von H. J. JOHNSTON-LAVIS beschriebenen kalkhaltigen Monte Somma-Auswürflinge und das sogen. Eozoon canadense. Zwischen den hochohitzten Kalkauswürflingen und der umgebenden Lava findet ein Stoffaustausch statt, indem SiO_2 , Al_2O_3 und vielleicht auch Fe_2O_3 in den Kalk hineinwandert, während andererseits CaO und eventuell MgO von diesem in die Lava übergeht. Die Frage, ob hier Molekül- oder Ionendiffusion stattfindet, kann vorläufig nicht mit Sicherheit entschieden werden. Nur wegen der besseren Übersichtlichkeit werden die Oxydformeln beschrieben. Herr Prof. JOHNSTON-LAVIS gestattete liebenswürdigerweise den Abdruck eines sehr instruktiven Bildes. In Dünnschliffbild 1 Taf. VII ist in 3facher Vergrößerung eine Lavaader dargestellt, die in Kalk eingedrungen ist. Die Zone a—a besteht aus Olivin (?), weißem Pyroxen, Hauyn und Calcit. Die nächsten Zonen b—b und b—b enthalten Hauyn und Spinell. Dann folgen c—c und c—c körniger Olivin und Hauyn, die schließlich d—d, d—d von regelmäßig abwechselnden Lagen von Olivin, Spinell und reinem Calcit abgelöst werden. Diese gehen in normalen Kalk über. Rein chemisch kann der Vorgang nicht genau angegeben werden. Die Anwesenheit von Hauyn spricht für Gase, welche die Diffusionswirkung wohl unterstützt haben. Auf jeden Fall war der Kalk nicht flüssig, da sich sonst die konzentrischen Lagen kaum hätten bilden können. Eine Diffusion im Festen scheint auch in diesem Fall stattgefunden zu haben. Die in den Kalk hineindiffundierende Kieselsäure und Tonerde reagierte mit den Erdalkalien unter Bildung von Silikaten und Aluminaten. Man hat sich dies etwa nach der Art der COBB'schen Synthesen vorzustellen. Die neugebildeten Silikate und Aluminate werden nach jedesmaliger Erreichung der metastabilen Grenze ausgefällt, durch die Starrheit des Mediums lokalisiert und unwirksam gemacht, so daß von neuem Übersättigung eintreten kann. Ganz analog scheint auch die Bänderung des Eozoon canadense entstanden sein. Weitere Literatur darüber findet sich im Kap. 16 des erwähnten LIESEGANG'schen Buches.

Den umgekehrten Fall eines mit 3 Zonen umgebenen Graniteinschlusses in Dolomit beschreiben F. H. HATCH und R. H. RASTALL. Auch hier hat die Temperatursteigerung der Metamorphose zu einer

molekularen Wechselwirkung zwischen beiden Gesteinen geführt. Vom Graniteinschluß ist SiO_2 , Al_2O_3 in den Dolomit eingewandert und hat 3 Zonen von Biotit, Olivin und Spinell hervorgebracht, an die sich eine Kalkserpentinzone angliedert. Dann folgt der normale Dolomit. Hierfür kann man gleichfalls eine Umlagerung im Festen annehmen.

Für viele Kugelgranite wird eine sekundäre Entstehung für wahrscheinlich gehalten. Bruchstücke eines früher erstarrten Gesteins werden vom Magma umgeben und erhalten dadurch ihre konzentrisch-schalige Textur. Auf diesem Weg, also durch Erhitzung eingeschlossener Bruchstücke von heißem Magma, versuchten C. BENEDICKS und O. TENOW¹ eine Erklärung der Kugelgranite. Diese an einem entsprechenden Schmelzdiagramm erläuterte Vorstellung, die von BENEDICKS auch auf heiße injizierte Gänge übertragen wird, erklärt wohl die häufig beobachteten Randzonen von Einschlüssen in fremdem Gestein, dürfte aber wenigstens in der vorliegenden Form zur Deutung des Rhythmus der Kugelgranite kaum ausreichen. Auch die geistreichen Versuche mittels Paraffinschmelzen, denen nicht oder nur wenig lösliche Stoffe, wie Graphit, Holzpulver, m-Nitranilin, zugesetzt wurden, die Kugelgranittextur nachzubilden, bedeuten in dieser Hinsicht kaum einen Fortschritt. Das Beispiel der kalkhaltigen Vesuvauswürflinge läßt auch für sekundär gebildete Kugelgranite eine analoge Entstehungsart vermuten. Durch Stoffaustausch zwischen dem erhitzten Einschluß und dem umgebenden Magma können die rhythmischen Fällungen, bedingt durch Übersättigung, im Einschluß entstanden sein.

Um die Wechselwirkung zwischen basischen Einschlüssen und saurem Magma zu studieren, erhitze ich eine größere Anzahl basischer Oxyde und auch einige basische Gesteinsstücke in sauren Silikatschmelzen. Freilich sah ich mich infolge der experimentellen Schwierigkeiten vorläufig genötigt, erheblich höhere Temperaturen anzuwenden, als sie unter ähnlichen Umständen in der Natur vorkommen. Auch auf die pneumatolytische Wirkung von Gasen, eventuell bei geringem Druck, mußte ich verzichten. Ich beschränkte mich auf die Feststellung der Diffusions-

¹ C. BENEDICKS und O. TENOW, Geol. Fören. Förhandl. Stockholm. **32**. 1910. 1506—1518, und **33**. 1911. 105—110; ferner C. BENEDICKS, Verhandl. Intern. Geol. Kongr. Stockholm. 1911. 958.

möglichkeit einiger Metalloxyde in Mikroklin-schmelzen und auf die Reaktion von flüssigem Mikroklinglas auf CaO in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

In geräumigen Tontiegeln oder auf Porzellantiegeldeckeln wurden Fe_2O_3 , NiO, CoO, MnO, Cr_2O_3 , TiO_2 , UO_2 und WO_3 in Mikroklinpulver eingebettet und der Temperatureinwirkung der Porzellanöfen der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin bei 1100° , 1300° , 1450° ausgesetzt. Bei 1100° war das Feldspatpulver noch nicht geschmolzen, und infolge der kurzen Erhitzungsdauer von ca. 10 Stunden auch keine sichtbare Veränderung eingetreten. Nur die Wolframsäure war, wie zu erwarten stand, größtenteils verdampft, weshalb sie von weiteren Versuchen ausgeschlossen wurde. Bei 1300° war das Feldspatpulver zu einem zähen Brei geschmolzen und bei 1450° dünnflüssig. Die Ergebnisse bei beiden Temperaturen waren sich ähnlich, nur infolge der geringeren Viskosität bei 1450° mehr ausgeprägt. Entsprechend ihrer Flüchtigkeit oberhalb 1300° waren TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO, CoO und NiO (nach zunehmender Reichweite geordnet) in die Silikatschmelze eingewandert und umgaben den Oxydkomplex mit einem entsprechend gefärbten Hof. Die bekannten kobaltblauen Scharffeuerfarben auf Hartporzellan zeigen sehr häufig derartige schwachblaue Ausstrahlungen. Chromoxyd und Uranoxyd waren unverändert und setzten scharf gegen die Silikatschmelze ab. Die anderen Oxyde waren an der Stelle ihrer größten Konzentration schön kristallisiert und gegen die Schmelze von einem konzentrischen Ring umgeben. Beim Kobaltoxyd hatten sich in einem Teil sogar 2 Zonen gebildet. Im Dünnschliff war eine fein sphärolithische Struktur erkennbar, die auf Silikatbildung schließen läßt. Die Zonen waren aber lange nicht so ausgeprägt wie in den Zinkwolframkieselsäureglasuren, wo sie primär bei der Abkühlung entstanden waren. Außer im Feldspatglas wurden die nämlichen Oxyde in einer etwas sauereren (75 % SiO_2) Hartporzellananglasmischung mit dem gleichen Erfolg erhitzt. Weitere Versuche, bei denen „basische Einschlüsse“ in Form von Olivinfels, Enstatitfels, Hornblenditfels, Gabbro und Basalt in Feldspatpulver erhitzt wurden, führten niemals zu konzentrischen Zonen. Je nach der Temperaturhöhe waren die eingeschlossenen Bruchstücke mehr oder weniger verändert. Wie

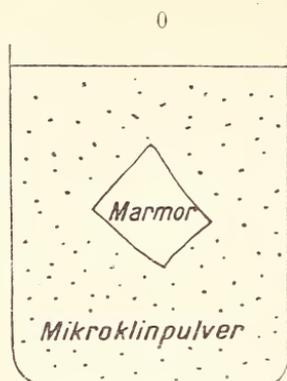
von vielen Beobachtern betont wurde, ist zur Hervorbringung konzentrisch-rhythmischer Bildungen ein gewisses Temperaturoptimum erforderlich, das bei diesen Versuchen nicht getroffen wurde. Bei den Zinkwolframkieselsäureglasuren hatten unter 100 kaum 10 konzentrische Ringe. Auch geringe Zusätze von Chloriden und Fluoriden zu den Metalloxyden oder von Mg O und Ca O zu den Mikroklin-schmelzen, die Neubildung begünstigen sollten, hatten keinen Erfolg.

Außer diesen mehr orientierenden Versuchen wurden Marmorbruchstücke in Feldspatpulver eingeschlossen und auf verschiedenen hohe Temperaturen erhitzt. In der Natur bilden sich beim Kontakt von Marmor mit Silikatgestein meist Granat, Vesuvian, Wollastonit etc. Granatbildung war nicht zu erwarten, da die niedrigste angewandte Temperatur von 1100° weit über der Zerfallstemperatur des Granats liegt.

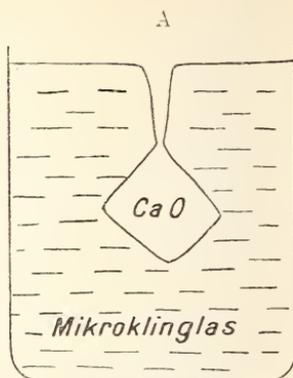
Etwa 50 g schwere Marmorbruchstücke wurden mit 0,5 kg Feldspatpulver umgeben und auf 1300 bzw. 1450° in Porzellanöfen erhitzt. Im ersten Fall befanden sie sich ca. 8 Stunden über 1100°, im zweiten ca. 15 Stunden über 1200°. Außerdem wurde der fünfte Teil der Mischung in einem elektrischen Ofen $\frac{1}{2}$ Stunde auf 1500° erhitzt und plötzlich abgekühlt. Der Einfluß der Temperatur und Zeit auf die Reaktionsprodukte war deutlich erkennbar. Bei der kurzen Erhitzung im elektrischen Ofen war der Feldspat geschmolzen, der Marmor in Ca O umgewandelt, randliche Reaktion nicht zu merken. Das Marmorbruchstück hatte noch fast ganz scharfe Kanten (vergl. A in Fig. 1).

Die zweite Probe, die 8 Stunden über 1100° bis zu ca. 1300° erhitzt war, zeigte eine schmale glasige Randzone um den in Ca O umgewandelten Marmor, wodurch eine schwache Abrundung der Kanten hervorgebracht wurde (vergl. B in Fig. 1). Der Kern besteht, wie analytisch festgestellt wurde, aus reinem Ca O. Da dieses sich an der Luft unter starker Volumvergrößerung hydratisiert, zerfielen sämtliche Präparate nach kurzer Zeit.

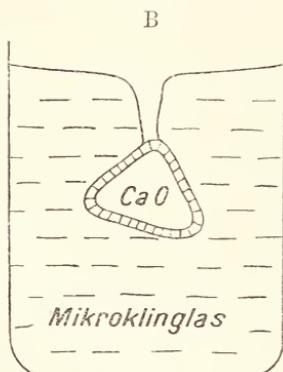
Die Erhitzung im großen Porzellanofen bis ca. 1450° hatte entsprechend ihrer langen Einwirkung von 15 Stunden über 1200° die Bildung eines gelblichen Glases aus dem bei 1100° entstandenen Ca O und dem Feldspatglas ermöglicht, das ziemlich scharf gegen dieses absetzt (vergl. C in Fig. 1).



Anfangsstadium.

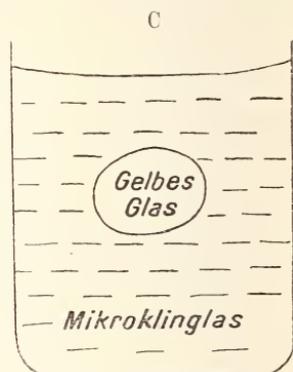


Nach 1/2-stündigem Erhitzen auf 1500°
und plötzlichem Herausnehmen.



8 Stunden über 1100° erhitzt;
erreichte Maximaltemperatur 1300°.

Glasige Randzone.



15 Stunden über 1200° erhitzt;
erreichte Maximaltemperatur 1450°.

Fig. 1. Einwirkung von Mikroklinglas auf Marmor bezw. CaO bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten.

Die Färbung des Glases schwankte bei den mehr als 30 Proben zwischen gelblichgrün und dunkelbraun. Randlich traten manchmal Skelettkristalle bezw. feine Nadeln einer stark licht- und doppelbrechenden Substanz auf, die vermutlich durch Entglasung bei der langsamen Abkühlung entstanden waren. Diese Kristalle zeigten bei konoskopischer Betrachtung einen sehr kleinen Achsen-

winkel von $2E = 8 - 0^{\circ}$ sowie positiven optischen Charakter. Nach den Angaben von F. E. WRIGHT¹ stimmen diese Eigenschaften auf α -Ca Si O₃, das wohl auch in diesem Fall vorliegen mag. Bei der Verwendung größerer Marmorstücke, die bis 1450° erhitzt wurden, waren im Innern manchmal noch ein Kern einer dunkelgefärbten nichtglasigen Substanz vorhanden. U. d. M. bestand diese Masse aus rundlichen Ca O-Körnern, die durch ihre charakteristische Form, hohe Lichtbrechung und optische Isotropie als solche identifiziert wurden.

Um eine Vorstellung der Art der Reaktion zu gewinnen, wurden die erhaltenen Produkte und die Rohmaterialien analysiert. Der norwegische Feldspat der Kgl. Porzellanmanufaktur ist ein Mikroklinperthit mit Albitschnüren aus Saetersdalen, welcher sich durch große chemische Gleichmäßigkeit auszeichnet. Für die verbrauchten 15 kg Feldspatpulver wurde als Mittelwert die seinerzeit von H. SEGER² ausgeführte Analyse benutzt. Analysiert wurden der

Tabelle 1. Analysen des Mikroklin, Marmors und des aus beiden entstandenen Glases.

	I	II	III	IV	V	Differenz zwischen IV und V
	Mikro- klin (Saeters- dalen)	Marmor (Carrara)	II in I erhitzt bis 1300°	II in I erhitzt bis 1450° gelbes Glas	theoretische Zu- sammensetzung einer Misch. von je 50 Gewichts- teilen I und II	
Si O ₂	65,3	0,1	—	45,5	41,8	+ 3,7
Al ₂ O ₃	19,3	0,1	0,1	12,5	12,4	+ 0,1
Fe ₂ O ₃	0,3	—	—	0,1	0,2	— 0,1
Ca O	Spur	(55,6)	99,6	33,1	35,5	— 3,4
Ca CO ₃	—	99,3	—	—	—	—
Mg O	0,3	(0,2)	0,3	Spur	0,3	— 0,3
Mg CO ₃	—	0,4	—	—	—	—
K ₂ O	12,9	—	—	5,0	8,3	— 3,3
Na ₂ O	2,3	—	—	3,5	1,5	+ 2,0
CO ₂ als Rest .	—	(44,0)	—	—	—	—
Summe .	100,4	99,9	100,0	99,7	100,0	
Glühverlust .	0,5	—	—	0,1	—	

¹ Min. Mitt. 26. 1907. 219—220.

² H. SEGER, Gesammelte Schriften. 1896. 415.

sehr reine Marmor von Carrara, der Ca O-Kern aus B und das einheitliche gelbe Glas aus C in Fig. 1. Die Analysen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Neben die Analyse des gelben Glases wurde die theoretische Zusammensetzung eines Gemisches aus dem verwandten Feldspat und Marmor im Gewichtsverhältnis 1 : 1 gesetzt. Falls das durch den Kohlensäureverlust freiwerdende Volumen durch Feldspatglas als solches ausgefüllt und Ca O aufgelöst wird, so müßte dies Glas mit dem Reaktionsprodukt übereinstimmen. Auf jeden Fall müßte das gegenseitige Verhältnis der zugewanderten Komponenten, so z. B. $K_2O : Na_2O = 5,5 : 1$, nahezu das gleiche bleiben.

Analyse III zeigt, daß bei 1300° noch keinerlei Veränderung des Kerns eingetreten ist. Anders bei 1450° . Auffallend ist der Unterschied in der Zusammensetzung des gelben Glases und der theoretischen Mischung, die zur Übersichtlichkeit in der letzten Spalte in Tab. 1 angegeben wird. Wenn auch aus dieser einen Analyse nichts Sicheres geschlossen werden kann, so scheint doch besonders die Differenz in den Alkalien bemerkenswert. Nach den bereits zitierten Messungen von C. DOELTER sind Silikatgläser elektrolytisch dissoziiert; der Grad der Dissoziation nimmt mit steigender Temperatur zu. Da bei 1400° die Ionenbeweglichkeit im Feldspatglas recht groß sein muß, wie aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit hervorgeht, so ist es wohl möglich, daß bestimmte Komponenten der Mikroklinischmelze rascher in den Ca O-Kern diffundieren und mit ihm reagieren als andere. Im vorliegenden Fall scheinen die Na_2O und SiO_2 enthaltenden Komponenten rascher diffundiert zu sein als Ca O und K_2O .

Die hier beschriebenen Versuche können der von A. HARKER¹ bei der Entstehung von Mischgesteinen (hybrid rocks) angenommenen ungleichen Diffusion verschiedener Bestandteile als experimentelle Stütze dienen. Diese Hypothese wird u. a. von N. V. USSING² zur Erklärung von Sodagranit als Mischgestein von Augitsyenit und Sandstein von Kangerdluarsk auf Grönland herangezogen. Auch der durch Resorption von Sandstein durch Augitsyenit entstandene Sodagranit weist auf eine schnellere Diffusion von Na_2O und SiO_2 gegenüber Ca O hin.

¹ A. HARKER, Natural History of igneous Rocks. 1909. 358 ff.

² N. V. USSING, Geology of the country around Julianehaab, Greenland. Meddeleser om Greenland. 37. 1911.

Zusammenfassung.

1. Eine die wichtigsten Ergebnisse der geologischen, mineralogischen, physikalischen und chemischen Forschung enthaltende Literaturübersicht zeigt die Diffusionsmöglichkeit im amorph-festen und kristallisiert-festen Zustand sowie ihre Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

2. Die Bildung konzentrisch-rhythmischer Entglasungstexturen natürlicher und künstlicher Silikatgläser infolge von Diffusionsvorgängen wird beschrieben, durch Übersättigung und nachträgliche Keimisolierung (nach R. E. LIESEGANG) zu erklären versucht und mit den analogen Gesteinstexturen der Kugelgranite in Zusammenhang gebracht.

3. Oberhalb 1300° diffundieren TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , CoO , NiO (nach zunehmender Reichweite des gebildeten farbigen Hofes geordnet) in Mikroklinenschmelzen.

4. Die Wechselwirkung zwischen aus Marmor entstandenem CaO und Mikroklinenschmelzen wird in dem Temperaturintervall von 1300—1500° bei verschieden langer Dauer der Einwirkung verfolgt. Die Analyse des bei 1450° aus beiden Bestandteilen gebildeten gelben Glases läßt infolge von elektrolytischer Dissoziation der Mikroklinenschmelze auf ungleiche Diffusion einzelner Komponenten schließen. Na_2O und SiO_2 scheinen rascher gewandert zu sein als die anderen Bestandteile. Die Versuche können der von A. HARKER auf Grund von Beobachtungen in der Natur aufgestellten Theorie ungleicher Diffusion einzelner Bestandteile bei der Entstehung von Mischgesteinen als Stütze dienen.

Berlin, Juli 1913.

Eisenhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule.

Tafel-Erklärungen.

Tafel VII.

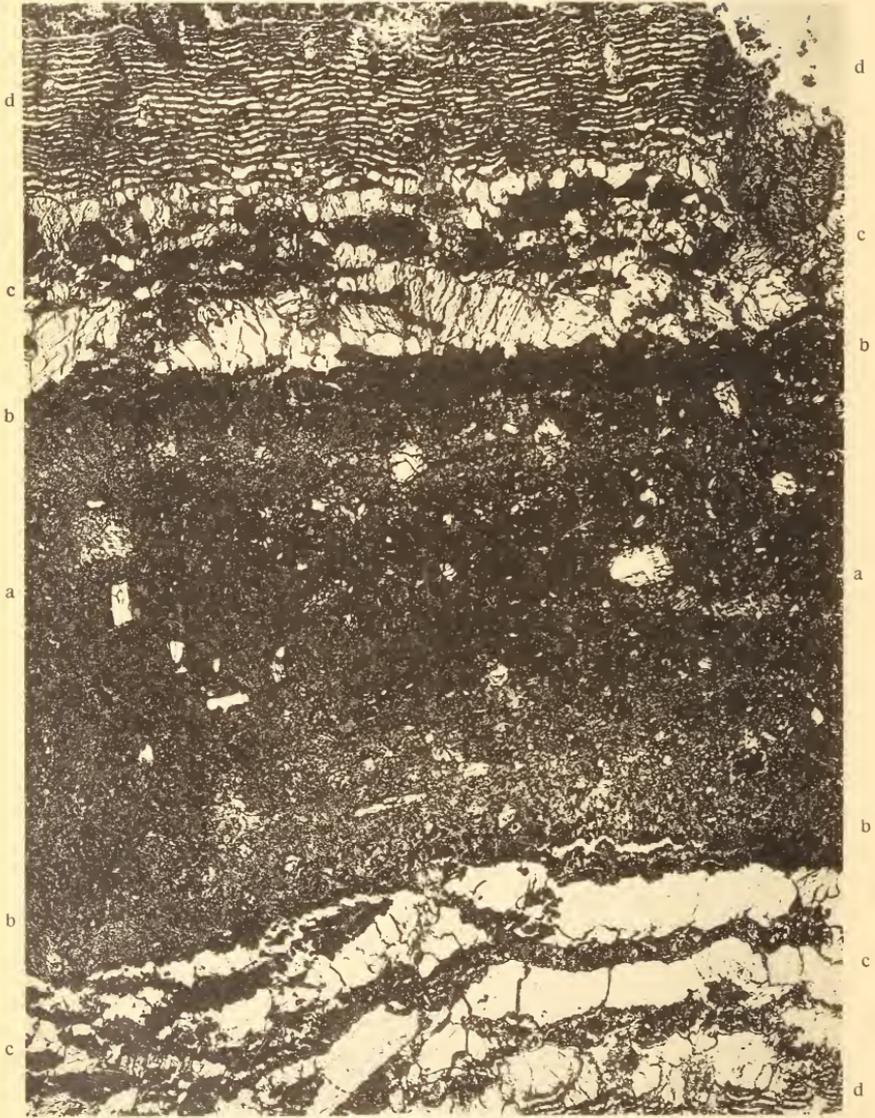
Fig. 1. „Rhythmische Fällungen“ von Silikaten und Aluminaten („Eozoonal structure“) in einem kalkhaltigen Monte Somma-Auswürfling nach H. J. JOHNSTON-LAVIS. a—a entspricht einer Lavaader, die in Kalk eingedrungen ist. In der Lava sind Olivin (?), weißer Pyroxen, Hauyn und Calcit kristallin ausgeschieden. Die nächste Zone b—b,

b—b besteht aus Hauyn und Spinell. Die undeutlichen Bänder c—c, c—c enthalten körnigen Olivin und Hauyn. Dann folgen zu beiden Seiten d—d, d—d in sehr regelmäßigen Lagen Olivin und Spinell abwechselnd mit Calcit, die schließlich in Kalk übergehen. Vergr. 3 ×.

- Fig. 2. Durch 30tägiges Erhitzen auf 550° konzentrisch-schalig entglaster Obsidian von Lipari nach A. BRUN. Vergr. 30 ×.
- „ 3. Konzentrisch-rhythmische Bildungen umgeben das radialstrahlige Entglasungszentrum von Zinksilikat. 30 × Vergrößerung der runden Flecke in der Zink-Wolfram-Kieselsäureschmelze von Taf. VIII.

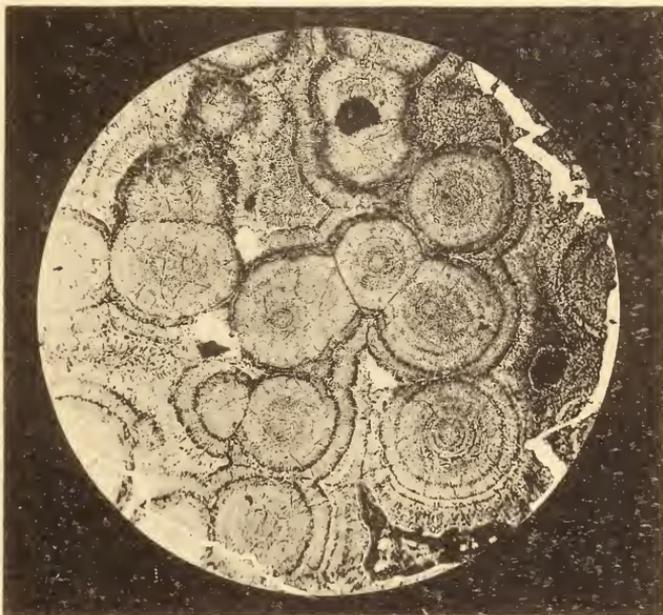
Tafel VIII.

Fig. 1 u. 2. Primär, während ca. 8stündiger Abkühlungszeit durch Entglasung entstandene, konzentrisch-rhythmische Bildungen in einer Zink-Wolfram-Kieselsäureschmelze (Kristallglasur nach H. MARQUARDT). Die durch Einreiben mit Graphit besser sichtbar gemachten Ringe entsprechen matten Zonen des sphärolithisch-entglasten Zinksilikats. Die darüber gelagerte zweite Generation von viereckigen Kristallen besteht wahrscheinlich aus Zink- oder Kalk-Wolframaten. Natürl. Größe.



1.

2.



3.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart

katschmelzen bei höheren Temperaturen.

1.



2.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co. Stuttgart.

K. Endell: Diffusionserscheinungen in Silikatschmelzen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: [1913_2](#)

Autor(en)/Author(s): Endell K.

Artikel/Article: [Über Diffusionserscheinungen in Silikatschmelzen bei höheren Temperaturen. 129-154](#)