

Über das System CaCO_3 — NaAlSiO_4 (Calcit— Nephelin) und den Cancrinit.

Von

Wilhelm Eitel.

Mit Taf. I und 1 Textfigur.

Seit dem klassischen Versuche von HALL, den Calcit unter hohen Drucken (im Flintenrohrlauf erhitzt) zu schmelzen, hat H. E. BOEKE vor einem Jahrzehnt¹ die experimentelle Untersuchung von Schmelzen gesteinsbildender Mineralien unter hohen Gasdrucken zum ersten Male nach exakten physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aufgenommen und die ersten quantitativen Angaben über die Gleichgewichte der Erdalkalicarbonate und die Umwandlungsreaktionen derselben gemacht. Die von ihm damit begonnene Untersuchungsreihe führte zu sehr beachtenswerten Resultaten, doch war es dem so früh verstorbenen genialen Forscher nicht vergönnt, systematisch weiter auf dem angeschnittenen wichtigen Gebiete vorzudringen. Nach dem Ableben BOEKE's hat der Verf. es sich zur Aufgabe gemacht, seine Methode weiter auszubauen und auch der quantitativen Erforschung komplizierterer Schmelzgleichgewichte dienstbar zu machen, als solche bei den von BOEKE untersuchten Carbonaten allein vorgelegen haben. Durch Übernahme der BOEKE'schen Apparatur verfügte er über die dazu nötigen Hauptinventarien; dieselben umfassen vor allem die in dieser Originalabhandlung (s. o.) beschriebenen Druckbomben sowie die dazu gehörigen Manometervorrichtungen bis

¹ Dies. Jahrb. 1912. I. 103.

200 kg/cm². Die vorliegende erste Mitteilung auf dem nunmehr vom Verf. betretenen Gebiete enthält noch keine abschließenden Temperatur- und Druckangaben, doch ist es das Bestreben des Verf.'s, insbesondere die invarianten Punkte der untersuchten Systeme später noch einmal mit aller erreichbaren Präzision potentiometrisch nachzumessen. Die Mitteilung soll aber eine vorläufige Übersicht der festgestellten Reaktionstypen und Kristallarten geben, nebst einem Ausblick auf die Schlüsse, welche die experimentell ermittelten Daten in bezug auf natürliches Vorkommen der diesen entsprechenden Mineralien erlauben.

Apparatives. Zunächst sei in der vorläufigen Mitteilung dargelegt, in welcher Weise die von BOEKE für die Schmelzung der einfachen Carbonate bestimmten Vorrichtungen auch für Gleichgewichtsuntersuchungen von silikatisch-carbonatischen Systemen verwendet werden konnten. Es sei erinnert wiederum an BOEKE'S Originalbeschreibungen und -zeichnungen. Unverändert blieben bei den nachstehend geschilderten Versuchen die Druck- und Temperatur-Meßvorrichtungen (Manometer bis 200 kg/cm², Millivoltmeter von Siemens & Halske, Platin-Platinrhodium-Thermoelemente nach LE CHATELIER). Zur Erzeugung des hohen Druckes diente wie dort eine seitlich an die Apparatur angeschlossene Stahlflasche mit flüssiger Kohlensäure, welche in einen Zinkblechzylinder eingesetzt war und mit heißem Wasser übergossen werden konnte, um solcherart durch Überschreitung des kritischen Punktes des Kohlendioxyds Drucke von mehr als 70 Atm. erzeugen zu können. Die Drucksicherungen an den Bomben waren sämtlich erneuert, z. T. auch die ehemals von BOEKE benutzten Dichtungen an den Stromzuführungen und den Stopfbüchsen für die Thermostrom-Ableitungen.

Nach zahlreichen Versuchen zwecks Nachbildung der BOEKE'schen Originalexperimente und später zur Schmelzung von Silikaten unter hohem Druck stellte es sich heraus, daß ein vorteilhaftes Arbeiten bei den letzteren nur nach Einführung eines leistungsfähigeren Ofentypus möglich sei. Verf. ersetzte daher die von BOEKE ehemals benutzten Öfen mit Platindrahtwicklung auf eine Magnesiumröhre durch solche mit reiner Innenwicklung von neuartiger Bauart, bei denen die

Platindrahtspirale auf einer nur etwa $\frac{1}{4}$ mm dicken Magnesia- oder Marquardtmasse-Schicht auflag, so daß eine geradezu ideale Wärmeübertragung von den Spiralen auf die Wandung des Tiegels möglich wurde, was bei der großen Wärmeleitfähigkeit der komprimierten Kohlensäure von besonderer Bedeutung ist. Mit solchen Öfen gelang es, ohne Gefahr für die Betriebssicherheit, Temperaturen bis 1650° selbst bei hohen Gasdrucken (bis 150 Atm.) zu erzielen, Leistungen, die allerdings praktisch bis jetzt nur selten ausgenutzt werden konnten. Die sehr empfindliche Innenwandung der Öfen, welche manchmal an einzelnen Stellen absplittert und dann das blanke Metall der Spirale freilegt, so daß Kurzschlüsse innerhalb des Ofens über den die Substanz enthaltenden Platintiegel wiederholt vorkamen, machte eine besondere Behandlung dieser Tiegel notwendig. Nach verschiedenen nicht zufriedenstellenden Versuchen, die Tiegel mit Marquardtscher Masse (mit etwas Dextrin angesetzt in breiartiger Beschaffenheit aufgestrichen, getrocknet und geglüht) zu überziehen, kam Verf. nach Rücksprache mit Herrn Dr. HAAGN von der Firma W. C. Heraeus-Hanau, für dessen Rat ich hierdurch meinen Dank ausspreche, auf den Gedanken, die vorzüglich isolierende Marquardtsche Masse als Schutzüberzug zwar beizubehalten, als Träger aber eine Schicht von Thoriumdioxid zu benutzen, welche der Verf. durch Tränken der nur eben festgewordenen, aber noch sehr brüchigen Marquardtschen Masse auf dem Tiegel mit konzentrierter Thoriumnitratlösung und darauffolgendes Glühen erzeugt. Es entsteht so ein absolut isolierender, sehr beständiger und steinharter und dabei doch sehr leichter und dünner (höchstens $\frac{1}{2}$ mm dicker) Überzug, der sich in allen Hinsichten bewährt hat und mit dessen Hilfe die vordem häufigen Unfälle vermieden werden konnten.

Des weiteren hat der Verf. erkannt, daß zur Vermeidung der bei hohen Temperaturen und Drucken sehr störenden turbulenten Strömung des zusammengepreßten Gases innerhalb des Ofens ein möglichst dichter Verschuß seiner Mündung unbedingt notwendig ist. Verf. verkittet seitdem den aus hartgebrannter Magnesia bestehenden Verschußstopfen des Tiegels direkt mit der Ofenmündung durch Marquardtsche Masse, welche in teigig-plastischem Zustande aufgetragen und

verknetet wird und in der das durch den Pfropfen hindurchgehende Thermoelement zugleich völlig sicher fixiert wird, so daß Verschiebungen und Kurzschlüsse innerhalb der Bomben, die sonst leicht bei den Erschütterungen während der Montage sich einstellten, auch völlig vermieden wurden.

Experimentelles über Schmelzlösungen aus dem Natronalumosilikat Nephelin und dem Calciumcarbonat.

a) Bei Drucken zwischen 100 und 110 kg/cm².

Eine wichtige Frage der physikalisch-chemischen Petrographie ist diejenige nach den Beziehungen zwischen Silikatomagmen und Carbonatgesteinen. Die enge Verknüpfung mancher kontaktmetamorpher Kalke mit Nephelinstein ist insbesondere eine oft diskutierte Erscheinung, welche auch mineralogisch durch das Auftreten von Mineralien wie Nephelin, Sodalith, Hauyn, Nosean und vor allen Dingen auch von Cancrinit interessant ist. Ganz besonders merkwürdig sind unter diesen die Silikocarbonate der Cancrinitgruppe, und es verlohnte sich, die Systeme CaCO_3 —Nephelin und Na_2CO_3 —Nephelin in Angriff zu nehmen, welche in den natürlichen Cancriniten (Mischkristallen im wesentlichen der Verbindungen $\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{NaAlSiO}_4$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaAlSiO}_4$, mit etwas Wassergehalt etc.) vorgebildet sind. Einige orientierende Vorversuche des Verf.'s zunächst über Schmelzen mit CaCO_3 und Nephelin als Komponenten fielen so ermutigend aus, daß er das System CaCO_3 —Nephelin wie im folgenden vollständiger ausarbeitete.

Als Ausgangsmaterialien dienten völlig reine (pro analysi) Präparate von Calciumcarbonat (gefällt), Natriumcarbonat (calciniert), Tonerde und Kieselsäure (gefällt), sämtlich von der Firma E. Merck-Darmstadt bezogen und mit weniger als 0,1% fremden Verunreinigungen. Die Reinheit des Calciumcarbonates ergab sich im Vorversuch mit 5 g beim Einschmelzen im Platintiegel bei 115 kg/cm² Druck zu 1290° in völliger Übereinstimmung mit der von BOEKE angegebenen Zahl. Die zur Bildung des synthetisch darzustellenden Nephelins notwendigen stöchiometrisch berechneten Mengen von Na_2CO_3 , Al_2O_3 und SiO_2 wurden sorgfältig vermischt, sehr langsam angewärmt (zur Vermeidung von Verlusten des leicht

verstäubenden feinpulverigen Siliciumdioxyds), im elektrischen Widerstandsofen (Heraeuscher Platinbandofen) bei von 400° an von 100° zu 100° steigender Temperatur immer wieder von neuem eine Stunde lang erhitzt, dann langsam abgekühlt, nochmals durchgerieben usf., bis bei ca. 1000° das Pulver etwas zu sintern anfang und dichter wurde. Die solcherart gewonnene Substanz wurde nochmals fein gepulvert und dann 12 Stunden lang auf $1050\text{—}1100^\circ$ erwärmt; das Resultat war ein feines Pulver von lauter sehr kleinen mikroskopischen Kriställchen von Nephelin, mit allen typischen Eigenschaften der synthetischen Präparate¹.

Mit diesem synthetischen Nephelinpräparat und dem reinen Calciumcarbonat wurden die in Tab. 1, p. 60, angegebenen Mischungen hergestellt, alsdann in dem Druckapparat unter allmählicher Steigerung des Druckes von dem Eigendruck der Kohensäureflaschen (bei Zimmertemperatur etwa $45\text{—}55\text{ kg/cm}^2$) bis auf 110 kg/cm^2 erhitzt. Es wurden sowohl Erhitzungs- wie Abkühlungskurven aufgenommen. Vor allen Dingen wurde nach eben eingetretener Schmelzung der Beschickung eine weitere Erhitzung möglichst vermieden, damit keinesfalls eine Dissoziation des Carbonates eintreten konnte. Jedenfalls ist die von BOEKE ehemals bei Untersuchung des Systems $\text{CaCO}_3\text{—CaO}$ vorgenommene Erhitzung der Beschickung auf $1400\text{—}1450^\circ$, „um auch die oberen kälteren Teile derselben zum Schmelzen zu bringen“, bei den vorliegenden Versuchen streng vermieden. Dagegen bewährt sich hier auf das beste die neue Bauart der innen gewickelten Öfen, insofern dieselben auf $2\text{—}3\text{ cm}$ Länge in der Mitte der Wicklung eine praktisch durchaus gleichmäßige Temperatur einzustellen erlauben, ein Vorteil, den BOEKE bei seinen Öfen niemals erreichen konnte. Gemeinsam ist allen ein ausgeprägter Haltepunkt bei $1190 \pm 5^\circ$, welcher der eutektischen Verfestigung zwischen den Kristallarten Calcit und der Verbindung $3\text{Ne} \cdot \text{CaCO}_3$ entspricht, welche letztere ihrerseits mit deutlichem Wärmeeffekt bei $1253 \pm 5^\circ$ inkongruent schmilzt. Die erstarrten Schmelzen waren stets kristallin ausgebildet und nicht glasig entwickelt; die Wärmeeffekte waren selbst bei den nur geringen zur Ver-

¹ N. L. BOWEN, Am. Journ. of sc. [4.] 1912. 33. 551.

fügung stehenden Substanzmengen so erheblich, daß sich dieselben sowohl auf den Erhitzungs- wie den Abkühlungskurven ausprägten, allerdings auf ersteren wesentlich besser. Meistens waren die Schmelzkegel wenig durchscheinend, die calcitreichen zeigten stets große blätterige Spaltflächen. Es wurde das feingepulverte Material auch stets auf seine Reaktion gegen Phenolphthalein im wässrigen Auszuge geprüft, um festzustellen, ob etwa durch eine thermische Dissoziation des Calciumcarbonates Oxyd entstanden sei, doch war immer die Probe negativ ausgefallen, ein Zeichen, daß die angewendeten Drucke genügt hatten, um die Dissoziation zurückzuhalten. Dünnschliffe der Schmelzkegel wurden immer in Petroläther angefertigt, um solcherart etwa doch gebildete kleine Mengen von Calciumoxyd durch die gewöhnliche Art des Schleifens in Wasser nicht zu hydratisieren und dadurch die Durchsichtigkeit der Calcitkristalle zu beeinträchtigen. Über das optische Verhalten des reinen geschmolzenen Kalkspates hat BOEKE bereits eingehende Angaben gemacht; Verf. konnte dieselben nur in allen Einzelheiten bestätigt finden. Interessant ist, daß Verf. auch den Umwandlungseffekt des Calciumcarbonates bei $970 \pm 5^{\circ}$ stets sehr deutlich auf den Abkühlungskurven der carbonatreichen Schmelzen wiederfand. Die von BOEKE beschriebenen lamellaren Einlagerungen von Calciumoxyd, welche bei einer thermischen Dissoziation des Calcites unter lang andauernder Erhitzung der Schmelzen auf höhere Temperaturen als der Schmelzpunkt in dessen Kristalliten sich einstellten, konnten in den vorliegenden Schmelzen nicht beobachtet werden. Die Temperaturerniedrigung in dem binären System reicht jedenfalls schon aus, um bei geringeren Drucken als den Schmelzdrucken des reinen Calciumcarbonates (114 kg/cm^2) undissoziierte Schmelzen zu erhalten. Bemerkenswert ist auch, daß die Knickpunkte der Erstausscheidung des Calcits stets scharf auf den Erhitzungs- und Abkühlungskurven sich ausprägten, während die Erstausscheidung des Cancrinites nicht beobachtet werden konnte und nur seine Aufschmelzung bei der Erhitzung einen deutlichen Wärmeeffekt hervorrief.

Von Bedeutung ist nun vor allem die Beschaffenheit der in den Schmelzen des binären Systems CaCO_3 —Nephelin auf-

tretenden Kristallarten. Der Nephelin in diesen entspricht durchaus den früher von N. L. BOWEN (l. c.) angegebenen Verhältnissen. Seine geringe Doppelbrechung und Lichtbrechung ist diagnostisch von großem Werte zwecks Unterscheidung von dem Silikocarbonate 3 Ne. CaCO_3 , welches als ein Typus der Cancrinitgruppe zu betrachten ist und deshalb in dieser Mitteilung schlechtweg als Cancrinit bezeichnet werden möge. Schon bei der erstmaligen Beobachtung dieses interessanten Silikocarbonates mußte es durch seine stärkere Doppelbrechung gegenüber dem Nephelin bei gleichem einachsig negativem Charakter auffallen, sich aber von Calcit durch seine geringe Lichtbrechung unterscheiden. An Einzelkristallen im Pulverpräparate erkennt man vorzüglich ihren prismatischen nach der Hauptachse gestreckten Habitus, die Ähnlichkeit mit dem natürlichen Cancrinit, von dem sie aber durch eine höhere Lichtbrechung etwas abweichen; es wurde nach der Immersionsmethode in Mischungen von Nitrobenzol ($n = 1,5529$ für Na-Licht) und Pyridin ($n = 1,5038$) bestimmt $\omega = 1,550 \pm 0,003$; $\epsilon = 1,519 \pm 0,003$. Die nach der Basisfläche (0001) orientierten Querschnitte in einzelnen Dünnschliffen zeigten mitunter gute konoskopische Bilder; häufig sind auch radialstrahlige Anordnungen der prismatischen Kristalle. Im einzelnen interessieren noch folgende Angaben von Dünnschliffuntersuchungen an den Schmelzen:

Bei einem Präparate der Schmelze No. 4 beobachtete man sehr deutlich, wie der Calcit primär in großen derben Kristallen ausgeschieden war und die eutektische Grundmasse, die auf Hohlräumen besonders schöne größere Cancrinitkristalle ausbildete, sich dazwischen einnistete. In der Schmelze von Versuch 1 überwiegt der Calcit so bedeutend, daß man zunächst praktisch im Dünnschliffbilde überhaupt nichts von Cancrinit wahrzunehmen vermeint, während die Prüfung des Pulvers sofort dessen Anwesenheit ergibt.

Eine Mischung mit mehr Nephelin als der theoretischen Zusammensetzung des Cancrinit selbst entspricht (6) wurde in einem ersten Vorversuche bis 1290° erhitzt. Eine Diskontinuität der Erhitzungskurve bei ca. $1250\text{—}1255^\circ$ fiel deutlich auf; eine vorhergehende bei 1220° ist wenig ausgeprägt, sie entspricht wohl einem Restphänomen der eutektischen Schmelzung. Äußerlich

wies die Beschickung noch keine Zeichen der Schmelzung auf, war aber etwas gesintert und trug ein deutlich körnig-kristallinisches Aussehen. Trotzdem erkannte man im mikroskopischen Bilde ohne weiteres, daß bereits eine weitgehende Aufschmelzung stattgefunden hatte, bemerkt man doch eine geringe Menge farblosen Glases in ihr. Man würde indessen vergeblich nach den charakteristischen prismatischen Kristallen des Cancrinites suchen, nur eigentümliche rosettenartige Aggregate von sehr feinen fiederförmigen, schwach doppelbrechenden und schwach lichtbrechenden Nephelinkristallen treten auf ($n = \text{ca. } 1,54$), die sich um offenbar resorbierte Reste stärker doppelbrechender Cancrinitkristalle herumgruppieren und mit diesen in nahem Zusammenhange zu stehen scheinen. Das ganze Bild erinnert lebhaft an diejenigen Fälle der metallmikroskopischen Untersuchung, in denen eine bei niedrigerer Temperatur beständige Kristallart bei Temperatursteigerung in eine Schmelzlösung von bestimmter Zusammensetzung und eine andere Kristallart zerfällt (inkongruente Schmelzung) und eine Gruppierung der Kristallite der letzteren um die teilweise aufgezehrten Reste der Ausgangssubstanz stattfindet. Wir sind daher zu dem Analogieschluß genötigt, aus der Struktur und aus dem Haltepunkt bei 1253° eine inkongruente Schmelzung des Cancrinites im Sinne der Gleichung $3\text{Ne} \cdot \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelzlösung} + \text{Nephelin}$ abzuleiten. Ein zweiter speziell zur Nachprüfung dieser Verhältnisse angelegter Versuch (7) bei einer Zusammensetzung, genau dem Cancrinit entsprechend, zeigte wiederum den Haltepunkt bei 1253° scharf ausgeprägt; die erhaltene Schmelze sah porzellanartig undurchsichtig aus und zeigt im Dünnschliffbilde einzelne ziemlich stark doppelbrechende Inseln mit radialstrahligem Gefüge, deren Kristalle prismatisch ausgebildet waren. Die Grundmasse ist ein Gemenge von etwas farblosem Glase mit Kristalliten des sehr schwach doppelbrechenden Nephelins und einer geringen Menge von Calcit in Gestalt sehr stark doppelbrechender staubfeiner Massen. An einzelnen Stellen zeigten sich übrigens die Cancrinitaggregate im typischen Zerfallsgleichgewichte, indem sich in ihrem Innern winzige prismatische Kristalle in wirrem Durcheinander angehäuft zeigen. Überhaupt hat der Cancrinit in solchen

Schliffen nicht mehr das sonst für ihn charakteristische wasserklare Aussehen, sondern erscheint durch unzählige staubartige Interpositionen infolge des Beugungseffektes an diesen sehr kleinen Elementen von eigentümlich gelblichbrauner Färbung. Im Pulverpräparat ließen sich als Kristallarten viel Nephelin, wenig Cancrinit und noch weniger Glas und Calcit nachweisen.

Eine sehr merkwürdige Struktur zeigt der Schmelzkegel von dem Versuche No. 5. Der hier ausgeschiedene Cancrinit ist zweifellos primär kristallisiert. Die Gleichgewichte in den Schmelzen der nephelinreichen Mischungen stellen sich entschieden langsamer ein als auf der Seite der CaCO_3 -reichen, es kommt also bereits die silikatische Natur bei ihnen zum Ausdruck; das Kristallisationsvermögen ist geringer als bei den anderen, und es erweist sich, daß sogar noch nicht umgesetzte Reste von Nephelin im Dünnschliffbilde auftreten können. Die Schwierigkeit der Druckversuche verbietet leider noch vorläufig eine längere, über viele Stunden ausgedehnte Wärmebehandlung der Ofenbeschickungen unter den hohen Gasdrucken, so daß es Verf. noch nicht möglich gewesen ist, durch eine lange Exposition alle Ungleichgewichte zu beheben. Infolgedessen ist in dem vorliegenden Falle neben reichlich Cancrinit und Calcit immer noch etwas nicht ganz umgesetzter Nephelin zu beobachten. Ein großer Nachteil der gegenwärtigen Apparatur ist es auch, daß für genügende Durchmischung der Schmelzen nicht gesorgt werden kann.

In dem Zustandsdiagramm Fig. 1 ist die von N. L. BOWEN untersuchte Umwandlung des Nephelins in Carnegieit (α - NaAlSiO_4) nicht berücksichtigt, weil die nach jenem Autor bei 1248° einsetzende Umwandlungsreaktion weder auf den hier untersuchten Erhitzungskurven sich äußert, noch auch der trikline Carnegieit in den Schmelzen beobachtet worden ist. Dieses Ergebnis ist indessen nicht besonders auffällig, wenn wir bedenken, wie kurz nur die Schmelzung bei den Druckversuchen andauerte, für die Entwicklung der immerhin trägen Umwandlungsreaktion also die Expositionszeit auf die für dieselbe günstigste Temperatur nicht ausgereicht hat. Neben dem erheblichen Wärmeeffekt des Cancrinitzerfalls bei 1253° wäre auch die Carnegieit-Umwandlung schwerlich zu

beobachten, und nur statische Versuche könnten wie bei BOWEN'S Studien an den einfachen Systemen NaAlSiO_4 und $\text{NaAlSiO}_4\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ über diese Aufschluß geben. Es ist auch bemerkenswert, daß BOWEN leicht Überhitzungen der Umwandlungsreaktion um ca. 50° feststellen konnte, welche zu bedeutenden Ungleichgewichten führten. In Fig. 1 ist aber

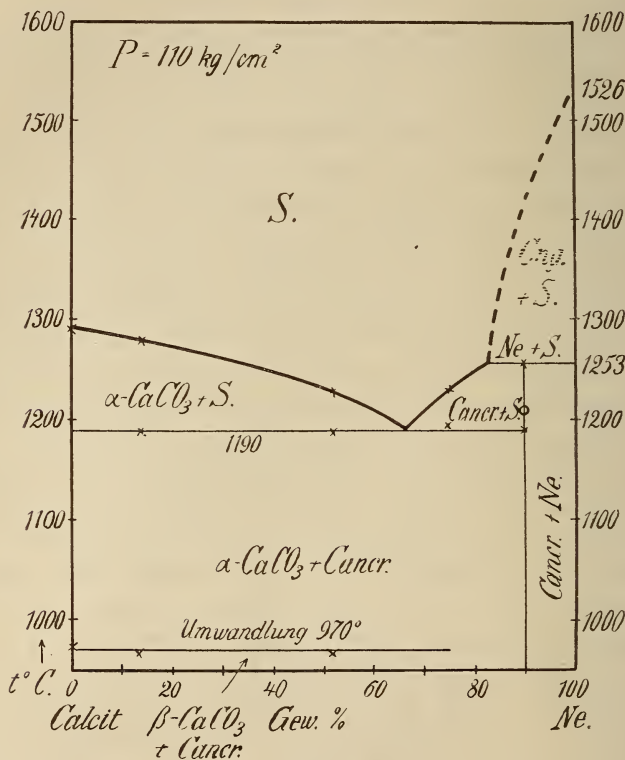


Fig. 1.

durch Strichelung der Feldergrenzen primärer Kristallisation von $\alpha\text{-NaAlSiO}_4$ aus der Schmelzlösung in dem noch nicht experimentell untersuchten Gebiete bis zur Schmelztemperatur desselben (1526°) angedeutet, wie mit aller Wahrscheinlichkeit die primäre Kristallisation von Carnegit verlief, wenn es gelänge, selbst bei diesen hohen Temperaturen den binären Charakter des Systems durch noch weit höhere Gasdrücke zu bewahren.

b) Versuche unter niedrigeren Gasdrucken.

Es muß uns nunmehr die Frage beschäftigen, wie die Gleichgewichte in dem untersuchten System sich ändern, wenn der Gasdruck ein geringerer als in der ersten Versuchsreihe ist. Besonders für die Beobachtung an kontaktmetamorphen Gesteinen von verschiedener intensiver Umbildung unter verschiedenen Temperatur- und Druckbedingungen und deren Erklärung wird dieses Problem eine hohe Bedeutung besitzen. Im vorliegenden Falle liegen die Verhältnisse besonders günstig, insofern man weiß, daß die cancrinithaltigen Gesteine nur Bildungen der Tiefe sind. Wie ändern sich aber die Paragenesen der Silikocarbonate mit abnehmendem Druck? Zur Beantwortung dieser Frage seien die Resultate zweier orientierender Versuche mitgeteilt, welche die Richtlinien weiterer zukünftiger Forschung auf diesem Gebiete festlegen und uns darüber Klarheit verschaffen, warum auch bei den hohen Gasdrucken das binäre System $\text{CaCO}_3\text{—Nephelin}$ sich gerade so besonders einfach verhält und wirklich den binären Gleichgewichten entspricht.

Es wurde zunächst untersucht, wie eine Mischung von genau der Zusammensetzung des Cancrinites $\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{Ne}$ bei Drucken von nur 65 kg/cm^2 sich verhielte. Die Erhitzungskurve dieses Gemenges zeigte einen allerdings nur sehr kleinen Wärmeeffekt bei 1190° , entsprechend der mit großer Wärmetönung verlaufenden Verflüssigung des Eutektikums Calcit—Cancrinit; dann trat bei 1250° ganz wie bei den entsprechenden Versuchen der Serie bei hohen Gasdrucken eine erhebliche Diskontinuität der Temperaturzunahme ein, unter den für das Abschmelzen der Beschickung des Tiegels charakteristischen Schwankungen der am Galvanometer vermerkten Thermostrome. Der Versuch wurde sofort nach beendetem Verlauf der Reaktion unterbrochen, um eine thermische Dissoziation des Carbonates bei noch höheren Wärmegraden zu vermeiden. Die erhaltene Schmelze war völlig einheitlich-dicht, porzellanartig und leicht vom Tiegel zu lösen wie bei den früheren Versuchen; sie zeigt im Dünnschliffbilde einige stark doppelbrechende Inseln mit den für die resorbierten Cancrinitreste charakteristischen Merkmalen und etwas radial-

strahligem Gefüge, in einer farblosen spärlichen Glasbasis mit sehr schwach doppelbrechenden fiederförmigen Wachstumsformen des Nephelins sowie etwas ganz stark doppelbrechendem mehlfeinem Pulver (Calcit); im Pulverpräparate nimmt man desgleichen das charakteristische Gemenge von Nephelin—Cancrinit und Calcit wahr; Calciumoxyd fehlt indessen völlig. Der Versuch zeigt also, daß bei 1250° praktisch der Dissoziationsdruck des Calciumcarbonates im Cancrinit noch nicht den Betrag von 65 kg/cm² wesentlich unterschreiten kann. Wir dürfen — in erster Annäherung — also mit einer nicht geringen Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Zerfallstemperatur des Cancrinites (1253°) einen Punkt des geologischen Thermometers kontaktmetamorpher Bildungen angibt, zugleich der Druck von etwas weniger als 65 kg/cm² dementsprechend einen Punkt des geologischen Manometers für die gleichen Paragenesengruppen angibt.

Daß bei Drucken, die wesentlich 65 Atm. unterschreiten, wirklich die Paragenesen bei hohen Temperaturen sich grundlegend ändern müssen, zeigte ein einfacher Expositionsversuch von 5,0 g CaCO₃ und 5,0 g synthetischen Nephelins bei gewöhnlichem Atmosphärendruck. Es wurde zunächst eine Stunde auf 1000°, dann 9 Stunden auf 1280—1300° exponiert; die Abkühlung erfolgte während 4 Stunden auf 1000°, dann rascher binnen einer Stunde auf Zimmertemperatur. Das erhaltene Produkt erwies sich durchaus nicht als geschmolzen, es war nur etwas gesintert. Im Gegensatz zu den wirklich binären Gemengen der CaCO₃—Nephelinreihe in der ersten Versuchsserie sowie des vorstehenden zeigt der hier erhaltene Reaktionskörper sehr intensiv basische Reaktion des wässrigen Auszuges, rötet sehr stark Phenolphthalein, und aus ihm kristallisiert bei Abdampfen Natriumcarbonatdecahydrat. Es muß also eine gänzlich verschiedenartige Paragenese von Kristallarten in dem Reaktionsprodukt enthalten sein, was durch mikroskopische Untersuchung des Pulvers bestätigt werden konnte: in diesem fand sich nämlich nicht nur kein Cancrinit, sondern auch der gewöhnliche Nephelin war nicht mehr zu finden. Man beobachtete nämlich kaum doppelbrechende, stärker lichtbrechende Kriställchen ($n = \text{ca. } 1,54$), sonst von Nephelinhabitus, aber mit positivem Charakter der

Längszone. Wir haben es hier jedenfalls mit den von N. L. BOWEN schon eingehend untersuchten (l. c. p. 565) Mischkristallen von Nephelin mit Anorthit zu tun, und zwar mit solchen, welche an Anorthit wohl gesättigt sind, denn auch ein geringer Überschuß von Anorthit ist in dem Präparate nachweisbar. Ohne Zweifel ist hier eine Reaktion folgender Art vor sich gegangen: zunächst dissoziierte das Calciumcarbonat zu Kohlendioxyd und Calciumoxyd, dieses letztere reagierte mit dem Nephelin unter Bildung von Anorthit, welcher zunächst in die Mischkristalle mit Nephelin einging, um endlich nach Absättigung derselben selbst zu kristallisieren. Das Natron lagerte sich sofort an die bei der Dissoziation gerade entstandene Kohlensäure, so daß Natriumcarbonat noch als Nebenprodukt der gesamten Umsetzung resultiert. Das ganze läßt sich in einer Austauschreaktion von folgender Art verbildlichen:



Der Gleichgewichtszustand einer solchen Reaktion wird sich unschwer durch systematische Versuche feststellen lassen. Wir erfahren also, daß bei niedrigen Drucken das System CaCO_3 —Nephelin nicht mehr wahrhaft binär sich verhalten kann, daß es dann vielmehr einen komplizierteren Reaktionsverlauf einschlägt, der am besten sich in Analogie zu den reziproken Austauschreaktionen in Salzgemengen nach Art der von E. JAENECKE¹ untersuchten Systeme behandeln lassen wird. Insbesondere wird der Übergang von kongruenten zu inkongruenten Kristallisationsverhältnissen anregende und wichtige Erörterungen veranlassen. Dieses Gebiet soll in Bälde in Angriff genommen werden.

Anwendungen der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung auf die natürlichen Vorkommnisse cancrinitführender Gesteine.

Für die Beobachtung der Cancrinitmineralien in der Natur ist vor allen Dingen die schon kurz gestreifte Tatsache von Bedeutung, daß sie nur Bildungen der Tiefe darzustellen scheinen, nicht aber in effusiven Oberflächengesteinen auf-

¹ Zeitschr. f. physikal. Chem. 64. 1908. 305, 343; 80. 1912. 1; 82. 1913. 1.

treten. Damit steht das im letzten Absatz allgemein ausgesprochene Prinzip im Einklang, daß die zur Entstehung des Cancrinit führenden Reaktionen bei hohen Temperaturen und demgegenüber niederen Gasdrücken einen solchen Verlauf nehmen, daß etwa gebildetes Silikocarbonat zerfällt und Reaktionsprodukte von völlig anderem Charakter entstehen.

Die eingehenden Untersuchungen von R. BRAUNS über die cancrinit- und nephelinführenden Auswürflinge des Laacher Seegebietes¹ haben dem Verf. gezeigt, daß die petrographischen Studien an den genannten pyrometamorphen Auswürflingen in dem wichtigen Punkte mit der experimentellen Untersuchung in Übereinstimmung sich befinden, daß der Cancrinit bei hohen, der Schmelzung der Gesteinskomplexe naheliegenden Temperaturen zerfällt, und daß dabei gerade der Nephelin als typisches Umsetzungsprodukt in die Erscheinung tritt. Auch Verf. beobachtete wie BRAUNS keinerlei Orientierung der winzigen Kriställchen des Nephelins gegen die ursprüngliche Form des Cancrinit, und zwischen den von dem genannten Autor abgebildeten natürlichen teilweise zerfallenen Cancriniten und den künstlichen Präparaten erkennt man eine weitgehende Übereinstimmung. Durch die Ergebnisse der vorliegenden Experimentaluntersuchungen werden freilich noch nicht die von BRAUNS beobachteten Umwandlung von Cancrinit in Glas und Feldspatsubstanz erklärt, welche oft neben der gewöhnlichen in Nephelin auftreten kann. Dagegen vermag Verf. aus seinen mikroskopischen Beobachtungen eine gelegentliche Umwandlung des Cancrinit von innen heraus zu bestätigen; auch er bemerkte öfters an den künstlichen Cancriniten im Zerfallsgleichgewichte, daß im Innern der Kristalle schon eine lebhaft Desaggregation eingesetzt haben muß, wie bereits die oben geschilderten Beugungsfärbungen vertragen.

Mit den Ergebnissen der Experimentaluntersuchung ist aber auch die Frage nach der primären oder sekundären Bildung des Cancrinit aus Nephelin oder umgekehrt dahingehend erledigt, daß bei pyrometamorpher Temperatur-

¹ Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXV. 1912. 119—220.

erhöhung das Zerfallsgleichgewicht unter Bildung von Nephelin sich einstellt, umgekehrt aber auch unter günstigen Abkühlungsbedingungen die Aufzehrung von Nephelin zu Cancrinit unter Wechselreaktion mit einer Schmelzlösung stattfinden kann, wie dies den Verhältnissen eines abyssischen Magmengesteins in Berührung mit Kalken entspricht. Damit ist auch dargetan, weshalb gerade das Vorkommen vom Laacher See für die letztere Erscheinung kein Beispiel sein kann, ein solches aber vielleicht in den Cancriniteniten sich finden ließe. Daß Cancrinit als „primärer“ Bestandteil im mikroskopischen Gefüge von Foyaiten und Theralithen auftritt (s. ROSENBUSCH, Mikroskop. Phys. 4. Aufl. I, 2. 1905. p. 114; s. a. W. RAMSAY und G. C. NYHOLM, Bull. Comm. Géol. Finl. 1895), wäre auch wohl vorstellbar, wenn man seine Bildung durch eine Reaktion zwischen Nephelinmagma und Kalksediment sich vollzogen denkt, bei der der Nephelin größtenteils verschwand. Der überschüssige Calcit ist dann als „primärer Calcit“ auskristallisiert (vgl. über derartige Bildungen wohl A. G. HÖGBOM, Geol. Fören. Förenhdl. 17. 1895. p. 142). Eine von K. VON KRAATZ-KOSCHLAU und V. HACKMAN¹ geäußerte Ansicht über die Entstehung des Cancrinit aus Nephelin durch Verwitterung, also bei niedrigen Drucken und Temperaturen, steht im Widerspruch mit den Daten der vorliegenden Untersuchung, und Verf. hält sie für wenig glaubhaft. Über die hydrothermale Cancrinitbildung in Analogie mit den Versuchen von J. LEMBERG² und CH. und G. FRIEDEL³ wäre noch weitere Diskussion möglich, insofern die Synthesen der genannten Forscher immerhin bei bedeutenden Dampfspannungen durchgeführt wurden. Es wäre später noch ausführlich nach Abschluß aller systematischen Schmelzversuche in der Cancrinitgruppe darauf zurückzukommen.

Mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung stimmt auch vorzüglich die Beobachtung von BRAUNS an den Auswürflingen des Laacher Seegebiets, daß in diesen oft Nephelin und Cancrinit gleichzeitige Bildungen zu sein scheinen, in

¹ TSCHERM. Min. Mitt. 16. 1897. 217.

² Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges. 28. 1876. 582; 35. 1883. 584.

³ Bull. soc. min. franç. 14. 1891. 69.

solchen Fällen nämlich immer, in denen die Zusammensetzung des betreffenden Komplexes dem Felde ganz rechts in dem Zustandsdiagramm Textfig. 1 entspricht. Die Ursache des Fehlens von Cancrinit in den Effusivgesteinen liegt in Analogie zu den orientierenden Versuchen der Reihe b wohl darin, daß bei der Kontaktmetamorphose von Carbonaten an nephelinhaltigen Magmangesteinen unter niedrigen Drucken Bildungen von Anorthit neben dem Nephelin auftreten, wofür Verf. die Auswürflinge des Vesuvs anführen möchte, in denen gerade diese Paragenese typisch ist.

Von besonderem Interesse ist im Zusammenhang mit dem angeregten Probleme auch das Vorkommen von Calcit in den nephelin- und cancrinitführenden Auswürflingen des Laacher

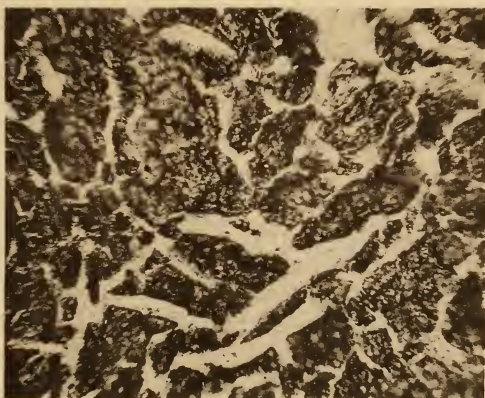
Tabelle 1.

Versuch	Einwäge in g		Gew.-%		Schmelz- punkt	Eutekt. Haltep.	Druck in kg/cm ²	Bemerkungen
	CaCO ₃	Neph.	CaCO ₃	Neph.				
1	6,00	—	100,00	—	1290°	—	115	Homogen
2	6,07	1,00	85,86	14,14	1280°	ca. 1180°	110	Viel Calcit, wenig Cancrinit dazwischen
3	5,00	5,00	50,00	50,00	n. best.	zw. 1180— 1190°	105	do.
4	3,50	3,80	47,94	52,06	1233°	1190°	106	Ziemlich viel Cancrinit zwischen primärem Calcit
5	1,50	4,50	25,00	75,00	1230°	1195°	105	Primärer Cancrinit, Calcit in der Füllmasse
6	0,73	6,27	10,43	89,57	ca. 1250— 1255°	1220° (?) ¹	100	Nur gesintert; Zerfall des Cancrinit
7	1,33	5,66	18,98	81,02	1253°	1190°	115	Aufgeschmolzen; Cancrinit zerfallen

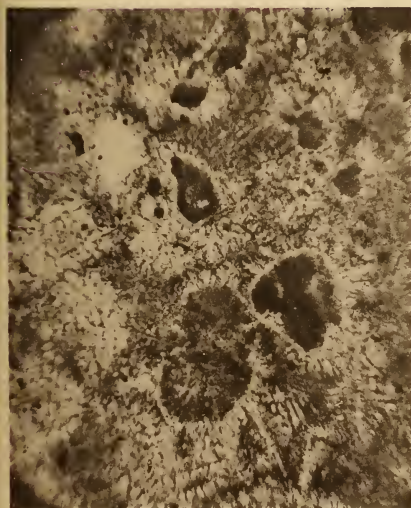
¹ In Fig. 1 durch ein Kreisichen vermerkt als wahrscheinliche Fehlbestimmung. Fig. 1 ist im Prinzip richtig gezeichnet, doch ist in ihr die Lage des Cancrinitpunktes auf einer Vertikalen bei 90 % Ne eingetragen (es muß sein: bei 81,02 %), und der später angesetzte Kontrollversuch ist noch nicht berücksichtigt.

Seegebietes. In der Tat ist nach Analogie mit der Experimentaluntersuchung die Bildung von primärem Calcit in der charakteristischen Form einheitlicher Körner enge mit der Bildung des Cancrinit verknüpft, und es trifft durchaus zu, wenn BRAUNS meint, es scheine oft im Dünnschliffbilde, als „habe der Cancrinit überhaupt seine Kohlensäure und seinen Kalk aus dem Calcit bezogen“. Damit sind die Annahmen des genannten Autors über die Entstehung der Cancrinitauswürflinge wohl in allen Teilen bestätigt.

Leipzig, Min. Institut der Universität, im Juli 1921.



Schmelze von 14,14% Nephelin, 85,86% Calcit;
primäre Calcitkrystalle; in der hellen Zwischenmasse
prismatische wasserklare Cancrinitkrystalle Vergr. 81.



Schmelze von 25% Calcit, 75% Nephelin.
Primäre große Cancrinitkrystalle, im Innern
aber bereits beim Erkalten z. T. zerfallend,
daher das trübe Aussehen. Grundmasse ein
Gemenge von Cancrinit, Calcit und etwas
Nephelin. $p = 105 \text{ kg/cm}^2$. Vergr. 81.



Schmelze von der Zusammensetzung des
Cancrinit, im inkongruenten Zerfallsgleich-
gewicht, „Cancrinitinseln“ in Grundmasse mit
Nephelinwachstumsformen. $p = 65 \text{ kg/cm}^2$.
Vergr. 81.

Carl Ebner, Stuttgart.

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: 1922

Band/Volume: [1922_2](#)

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

Artikel/Article: [Über das System \$\text{CaCO}_3\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8\$ \(Calcit—Nephejin\) und den Cancrinit. 45-61.](#)