UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
GRAZ

II 250.302

MsDiss

602

Poeschl, Viktor

Diese Dissertation wird von Herrn Prof. Dr. Joelzer und
Schrötherr zur Begutachtung zugewiesen.

Graz am 13. März 1907.

Dissertation

Kuerner
Dr.
Joelzer

zur Erlangung des philosophischen Doktorgrades.

von

Viktor Pöschl.

Graz, im März 1907.

Experimentelle Untersuchungen
an isomorphen Silikaten

II
250.302

Die reichhaltige von Jahr zu Jahr sich vermehrende Literatur über die Silikatschmelzen¹⁾ behandelt die Anwendung physikalisch-chemischer Gesetze auf die Silikate, deren Bildung, Beständigkeit u.s.w.; insbesondere war das Verhalten der Silikate im Schmelzflusse, sowie die Ausscheidungsfolge von mannigfaltigen Gesichtspunkten aus studiert worden; in den Vordergrund trat fast überall das Experiment, wodurch wir heute einige Kenntnis von den Vorgängen bei der Bildung von Mineralen erlangt haben. Es galt vor allem die Gesetze der physikalischen Chemie, welche sich nach vielen Jahren zu einer eigenen Disziplin entwickelt hat, auf Silikate anzuwenden, ihre Gesetze zu prüfen, Ausnahmen aufzufindig zu machen, die maßgebenden Faktoren zu ergründen und ihren Zusammenhang zu erklären. Im wesentlichen mögen wohl alle Vorgänge anorganischer Natur von den selben Gesetzen beherrscht werden, eine allgemeine Gültigkeit können jedoch die uns bekannten Gesetzmässigkeiten nicht beanspruchen, wie aus den zahlreichen Arbeiten, die die Silikatschmelzen zum Gegenstande haben, hervorgeht.

Der Verfasser dieser Arbeit, die einer Anregung Professor Doelter's ihre Entstehung verdankt, wollte versuchen, seine Studien einem bisher wenig behandelten zuzuwenden: der Darstellung isomorpher Mischkristalle von Silikaten im Laboratorium. In anbetracht der grossen

---

¹⁾ vgl. Lenarcic, „Über gegens. Lös. d. Silikate etc.“ Centralbl. f. Min. 1903. S. 705 und H. H. Reiter, „Exp. Unters.“ N. 16.

experimentellen Schwierigkeit dieser Aufgabe¹⁾ möge sie bei der Beurteilung einige Nachsicht finden.

Der Zweck war ein mehrseitiger; zunächst handelte es sich darum, mit gut bekannten Mineralien oder künstlichen Gemengen Mischkristalle herzustellen; nur in einem Falle wurde ein natürliches Mineral verwendet, in den übrigen Reihen dienten chemische Gemenge zu den Versuchen. Es war natürlich meistens notwendig die Komponenten selbst in reinem Zustande zu erhalten. Hieran wurde mit Gemengen, die chemisch den Komponenten entsprachen, Mischungen gemacht u. zw. in ganz bestimmten Verhältnissen und dann das Erstarrungsprodukt untersucht, in welchem Maße sich Mischkristalle gebildet hatten. Da eine einheitliche Erstarrung nur selten vorauszusetzen war, so näherten sich nur meistens die bestimmten physikalischen Konstanten einem, wahren' Werte. Die ausgeführten Messungen wurden dann miteinander verglichen und einige der für isomorphe Mischkristalle geltenden Gesetze auf die behandelten Fälle anzuwenden gesucht. Da der Begriff 'Isomorphie' innerhalb entfernter Extreme schwankt, so musste ich mich einer bestimmten Definition anschließen. Ich gehe von der von Retgers aufgestellten aus, nach welcher, zwei Substanzen nur dann wirklich isomorph sind, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkristalle kontinuierliche Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden, jedoch mit der Beschränkung, um Zweideutigkeiten zu vermeiden,

---

¹⁾ Azuni, Physik. Chemie u. Kristalle 1893. S. 205.

da die Definition nur auf einen Teil der Eigenschaften, nämlich diejenigen, welche vom Volumen abhängig sind, Geltung hat, und bemerke dazu, daß ein absoluter Isomorphie-Begriff eigentlich nicht existiert, da es sich doch im wesentlichen um Isomorphiegrade handelt. Es wird leicht sein, die erhaltenen Resultate *mutatis mutandis* anderen Definitionen, die ja auch gleiche Berechtigungen haben, anzupassen. Auch bezüglich der Gesetze der Mischbarkeit folgte ich den Darlegungen Retgers.¹⁾

Ausführung der Versuche.

Das Material der Versuche bildeten Gemenge teils von natürlichen Mineralien mit Mischungen chemischer Reagenzien, teils nur die letzteren. Für meine Versuche kamen außer Hedenbergit von Elba nur künstliche Gemenge in Betracht und zwar von MgO , $CaCO_3$, $FeCO_3$ (Siderit) und Li_2O (aus der Firma Merck in Darmstadt). Die Bestandteile wurden in dem der Mischung entsprechenden Verhältnisse von dem Grade der Feinheit, wie er für quantitative Mineralanalysen nötig ist, gemischt und in Rosè'schen, und wo es wegen der leichteren Angreifbarkeit dieser unzulänglich war, in Charnotte-Tiegeln im Fourquignon'schen Ofen mit Anwendung eines Wasserstrahlgebläses geschmolzen. Bei Mischungen mit über 15% FeO erwiesen sich die Charnotte-Tiegel bedeutend besser als die Rosè'schen. Nach dem Beginne des Schmelzens wurde mit einem Platinspatel umgerührt und dabei nach und nach Substanz wieder eingefüllt; dieses Wiederanfüllen des Tiegels war oft über 20 mal notwendig, da die Schmelze

---

¹⁾ vgl. C. Daltier, Phys. chem. Min. S. 57 ff.

viel weniger Raum erfüllte als die gepulverte Mischung; denn offenbar waren nur in der Mitte einer größeren Menge Substanz die Bedingungen der Erstarrung an allen Seiten gleichmäßig. War so unter Rühren der Tiegel mit der Schmelze fast bis zur Hälfte angefüllt, so wurde die Masse nur noch 15 Minuten im dünnflüssigen Zustande erhalten, hierauf mit dem Abkühlen begonnen. Da die Bildung von Kristallen ganz erheblich von den Verhältnissen während der Erstarrung abhängt, so musste die Abkühlung möglichst langsam erfolgen. In diesem Zweck wurde anfangs die Temperaturemniedrigung durch ganz minimale Änderung u. z. v. Verminderung des im Wasserstrahlgebläse zufließenden Wassers herbeigeführt; gewöhnlich bildete sich so nach 15 Minuten ein ganz dünnes Häutchen an der Oberfläche der Schmelze als erster Anfang der Erstarrung. Darauf musste durch weitere Regulierung mit größter Vorsicht der Punkt erreicht werden, wo bei konstantem Gas und Wasserzfluss ganz langsam die Verdickung des zuerst entstandenen Häutchens vor sich ging.

War das gelungen, so konnte man sicher sein, daß die besten anderen Bedingungen zur Kristallisation gegeben waren. Die Abkühlung erfolgt dabei so langsam, dass ungefähr erst nach einer Stunde die Schmelze merkbar dickflüssiger wurde. Erst dann durfte die weitere Temperaturemniedrigung durch stetige äußerst geringe Vermehrung des Gaszutrittes herbeigeführt werden. In dem Stadium märsiger Dickflüssigkeit wurde die Substanz 6 bis 8 Stunden belassen, dann durch eine Stunde allmählich ganz abgekühlt.

Mischungen höheren Eisengehaltes wurden zur Verhinderung der Oxydation in der Weise geschmolzen, daß man von Beginn des

Schmelzen an CO_2 -in den Ofen über den Tiegel leitete. Die Tiegel wurden von der Schmelze in keinem Falle angegriffen (Korrodiert).

Der Dünnschliff wurde möglichst aus dem Zentrum der erstarrten Schmelze hergestellt, die diesem Teile zunächst gelegenen Partien zur Bestimmung des sp. G.¹⁾, des Schmelzpunktes, in einigen Versuchsreihen auch zur Ermittlung des FeO-Gehaltes verwendet. Zum Zwecke der Bestimmung des sp. G. wurden die erwähnten Stücke mit einem Meißel aus den Tiegelresten herauspräpariert und fein gepulvert. Die Bestimmung wurde unter Rücksichtnahme auf die Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur mit dem Pyknometer ausgeführt. Da von vornherein sp. G. bis 3.5 zu erwarten waren, musste von der Methode der Bestimmung des sp. G. mittels der schweren Lösungen abgesehen werden, um die Einheitlichkeit der Fehlergrenzen zu bewahren; im allgemeinen hätte diese Methode manche Vorteile. Die Schmelzpunkte wurden im horizontalen elektrischen Ofen mit dem fein gepulverten Materiale nach der Methode mittels des Tetraeders bestimmt²⁾.

Bezüglich des Schmelzpunktes der Mineralien im allgemeinen hätte ich folgendes zu bemerken. Erhitzt man ein Mineralpulver in einem Porzellantiegel, so tritt entweder zuerst Zersetzung z.B. Entwicklung von CO_2 ein, oder es besteht die erste merkbare Veränderung darin, (die meisten Silikate gehören hierher), dass an dem Platinspatel, mit dem man die Masse umzuwühlen hat, feine Körner, wie mit wenig Wasser

¹⁾ Hier und im folgenden bedeutet sp. G., spezifisches Gewicht.

²⁾ Genauer über diese Methode findet sich bei E. Jollter, *Therm. min. u. petr. Mitt.* 22, 1903.

angeklebt, aber sonst scheinbar noch unverändert an dem Spatel nach dessen Herausnahme aus dem Tiegel hängen bleiben. Kurz nachher sickert die Masse zusammen, jedoch ohne zu schmelzen, n. zw. sehr stark, so dass man das 3-15 fache Volumen des Tiegels an Substanz nachfüllen kann. Gewöhnlich tritt nach diesem allmählichen Zusammensickern der gepütteten Substanz eine plötzliche Beschleunigung dieses Vorganges ein, in diesem Momente beginnt die Substanz zu schmelzen, worauf man mit dem Nachfüllen von Substanz bald einhalten muss, um nicht Gefahr zu laufen, dass der Tiegel durchschmilzt. Während dieses Nachfüllens entgeht dem Beobachter begreiflicherweise der Beginn des Weichwerdens, was man aber bei Schmelzpunktsbestimmungen mittels des Tetraëders leicht erkennen kann. Bei dieser Methode beginnt man ungefähr 100° unter der vermutlichen Schmelztemperatur mit der Beobachtung des Tetraëders durch vorsichtige Entnahme des Schiffchens aus dem Ofen, n. zw. jedesmal nach Erhöhung der Temperatur um je 10° . Anfangs kann man gewöhnlich mit freiem Auge erkennen, dass die Substanz unverändert geblieben ist, nach kurzer Zeit beobachtet man mit der Lupe den Eintritt des Frittens, ferner - von diesem Stadium an beobachtet man nach Temperatursteigerung um je 5° - dass nach völligem Fritzen eine mattglänzende Schicht an der Oberfläche des Tetraëders sichtbar wird, dies ist der Punkt T_1 , er bedeutet den Beginn des Schmelzens. Er ist mit einiger Übung sehr leicht festzustellen. Dann setzt man das Erhitzen fort, beobachtet nach 10° , dann wieder nach je 5° , und konstatiert bei einfachen Substanzen nach Temperatursteigerung um $15-30^{\circ}$, bei Gemengen nach solchen um $30-60^{\circ}$ nach dem Punkte T_1 , dass sich die Kanten des Tetraëders stark abrunden, dieser Punkt, der sich ebenfalls leichter

mitteln läßt, ist der Punkt T_2 , die Temperatur, bei welcher völliges Schmelzen eintritt. 5 bis 20° höher schmilzt das Tetraëder zusammen. Besondere hat man darauf zu achten, daß man die Temperatur möglichst langsam und vor allem gleichmäßig steigert. Dem ließe man nach spürbarem Eintreten des Schmelzens die Temperatur konstant, so würde die Substanz doch ganz schmelzen, aber erst nach sehr langer Zeit.¹⁾ Die Änderung von T_1 bis T_2 während des Schmelzens ist das Schmelzintervall.

Es wäre noch darauf hinzuweisen, daß auf Kristallographische Konstanten, d. h. Bestimmung der Brechungsindizes u. dgl. von vorn herein nicht gedacht werden konnte, da bei Versuchen im kleinen Tiegel die Ausbildung der Kristalle immerhin von gewissen Zwangssetzen abhängig sind und zu Messungen in dieser Hinsicht die Darstellung viel größerer Individuen notwendig gewesen wäre.

Dagegen machte es wenig Schwierigkeit, die Auslöschungsrichtung der monoklinen Kristalle zu bestimmen. Ich führte mit jedem hierbei in betracht kommenden Schmelzprodukt ungefähr 30 Messungen aus und verfuhr dabei in der Weise, daß ich bloß den höchsten Wert der Bestimmung als gültig betrachtete. Die 10 bis 15 erhaltenen höchsten Werte differierten nur um cc. einen Grad.

Der FeO-Gehalt der eisenhaltigen Kristalle wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat (nach Titerstellung mit dem Mohr'schen Salze) bestimmt, nach der Doeltenschen Methode.

---

¹⁾ Prof. C. Doelter, Sitzber. d. Wien. Ak. d. Wiss. CXV. 1906.

I. Versuchsreihe: Diopsid-Hedenbergit.

Es wurde angewendet Hedenbergit von Elba ¹⁾ und als Diopsid ein künstliches Gemenge von CaO (durch Glühen von CaCO_3 erhalten) mit SiO_2 entsprechend der Formel $\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6$. Da ein dieser theoretischen Formel entsprechender Diopsid in der Natur nicht vorkommt, so war es von Interesse dieses Mineral rein herzustellen; nach der oben angegebenen Methode wurde die Mischung geschmolzen und erstarren gelassen; es bildete sich dabei ein durchwegs einheitlicher Diopsid, wenn man von einigen Größendifferenzierungen absieht. Das sp. G. wurde mit 3.078 bestimmt. Dieser Wert kommt dem sp. G. eines der eisenärmsten Diopside (FeO nur 1.93%) auffallend nahe, des Diopsid von Maria-Teresa-Tagbau in Morawizza, dessen sp. G. 3.07 beträgt ²⁾. Das Schmelzintervall ($T_1 - T_2$) erstreckte sich von $1300 - 1325^\circ$; dies bedeutet eine ziemliche Abweichung von dem Schmelzpunkte der natürlichen Diopside ³⁾ und ist wahrscheinlich auf das gänzliche Fehlen des Eisengehaltes zurückzuführen. Die Auslösungsschiefe ist geringer als die der natürlichen - offenbar auch infolge der theoretisch reinen Zusammensetzung, sie beträgt nach Rose $32^\circ 30'$ ⁴⁾ - Vom Hedenbergit von Elba bestimmte ich das sp. G., da

¹⁾ Analyse v. Tedeschi aus C. Doelter, Silikatchemie III. Mt. Sitz. ber. d. Wiener Ak. d. W. In der folgenden Tabelle ist diese Analyse auf 100 berechnet.

²⁾ Hintze S. 1055.

³⁾ Der Diopsid von Ma schmilzt z. B. schon bei 1265° . Nach Doelters neuesten Messungen gilt für einen eisenfreien Diopsid von Potentoppf $T_1 = 1300^\circ$, $T_2 = 1330^\circ$.

⁴⁾ vgl. C. Doelters Arbeit im N. Fb. f. Min etc. 1885 I. Bd., S. 43. ff.

Tabelle der Diopsid-Hedenbergit-Mischungen.

1		Diopsid	90	80	70	60	50	40	30	0	
			10	20	30	40	50	60	70	Hedenberg	
2	Sp. 9.		3.08	2.87	2.90	2.96	2.98	3.01	3.16	3.26	3.53
3	Schmelzinterv.	T ₁	1300°	1245°	1235°	1225°	1215°	1210°	1185°	1175°	1100°
4		T ₂	1325°	1265°	1250°	1240°	1230°	1225°	1210°	1200°	1140°
5	C : L		32°	36°	38°	43°40'	45°50'	47°	49°20'	50°	50°30'
6	berechnet	SiO ₂	55.55	54.89	54.22	53.56	52.89	52.23	51.57	50.90	48.91
7		CaO	25.93	25.67	25.42	25.16	24.91	24.65	24.39	24.14	23.37
8		MgO	18.52	16.94	15.36	13.78	12.20	10.62	9.04	7.46	2.72
9		FeO	—	2.50	5.00	7.50	10.00	12.50	15.00	17.50	25.00
10	FeO gefunden		—	2.40	5.00	7.33	9.98	12.57	14.85	17.37	—

In der ersten horizontalen Kolonne sind die Prozentgehalte der Komponenten in den Mischungen, in der zweiten die sp. 9., in der horizontalen Kolonne 3 und 4 das Schmelzintervall, in 5 die Ausdehnungsschneppen nach ∞ R_{∞} , in 6-9 die prozentuelle Zusammensetzung der idealen Mischkristalle, in 10 durch Titration gefundene FeO-Gehalt angeführt.

ich Angaben darüber in der Literatur nicht finden konnte, es war 3.527 und weicht somit ein wenig von dem sp. G. des Kedenbergits von Arendal¹⁾ ab.

Die beiden Komponenten wurden in 7 Verhältnissen gemischt, die Mischungsverhältnisse, sowie die Zahlenresultate der Erstarrungsproben, d. h. die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung der Mischkristalle sind in der Tabelle (a. v. S.) angegeben.

Makroskopisch war im Tiegel bei allen Versuchen durchwegs eine kristalline Erstarrung festzustellen. Die eisenreichste Mischung (30 Diopsid: 70 Kedenbergit) wurde im CO_2 -Strome geschmolzen, um das FeO des in der Schmelze dissoziierten $\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$ (des Kedenbergits) an der Oxydation und somit eine Magnetit oder Eisenglanzabscheidung zu verhindern.

Die Betrachtung der Brinnschiffe ergab kurz folgendes: in allen fehlte Magnetit vollst. andig; für das alleinige Vorhandensein der niedersten Oxydationsstufe des Eisens spricht auch die annähernde Übereinstimmung des berechneten und gefundenen FeO -Gehaltes. Die Mischung 90 Diopsid: 10 Kedenbergit, sowie die folgende 80 Diopsid: 20 Kedenbergit ergab ein grobstengeliges, büscheliges Aggregat, es ist eine Differenziation eingetreten: während sich in der Mitte die in Büscheln angeordneten Aggregate finden, heben sich an den Rändern in einer in sehr geringer Menge vorhandenen glasigen, eisenreichen-weißgefärbten-Grundmasse Kristalliten ausgeschieden, zuweilen auch größere Kristalle, einigen der größten Individuen kam

¹⁾ des sp. G. dieses Kedenbergits beträgt 3.467. v. Wamman Zittel, Min. S. 702.

man die Zusammensetzung aus lauter kleinsten Nadelchen ansehen. Die vorhandenen Kristalliten zeigen beginnende Polarisation. Allen Ausscheidungen komme, aber einheitliche Eigenschaften zu: eine durchwegs gleichmäßige leicht grünliche Färbung, mit Ausnahme der Kristalliten übereinstimmende lebhaftere Polarisationfarben, große Annäherung im Werte der Auslöschungsschiefe nach SPD . Der in der obigen Tabelle dafür angeführte Wert ist der Maximalwert; eine in dieser Richtung zu wünschende vollkommene Genauigkeit war wohl wegen Mangels an orientierten Schlifffen unmöglich. Die Mischung 70 Diopsid: 30 Hedenbergit zeigte ein ganz ähnliches Ergebnis im Auftreten von Aggregationsformen, wenn man auch mitunter gebogene und gut charakterisierte garbenförmige Anhäufungen erkennt. Die Erstarrung scheint teilweise eine sphärolitische gewesen zu sein: der Schliff hat mehrere solcher kugelförmiger Gebilde getroffen, in deren Mitte das Kristallisationszentrum gelegen ist. Wie im vorigen Falle zeigen auch hier einige größere Kristalle ganz deutlich die Zusammensetzung aus kleinsten Nadelchen. Die Hauptmasse nahm stengelige Aggregationsform an. Die Färbung der Kristalle gleicht der in verschwindender Menge vorhandenen Glasmasse in dem hier schon deutlichen Lichtgrünem Tone. Die erstarrte Masse der Mischung 60 Diopsid: 40 Hedenbergit war porös, die Kristalle zeigen jedoch Einheitlichkeit bis auf wenige dunkle Stellen, die sich von helleren Flecken deutlich abheben. Die Färbung war sonst deutlich gleichmäßig grün. In Verhältnisse 50:50 erstarrte das Gemenge in Büscheln, teilweise auch in Kristalliten, sonst nicht

sich das Ergebnis ganz dem vorigen an. Die folgende Mischung 40 Diopside: 60 Hedenbergit vereint in sich stengelförmige Aggregationsformen bei teilweise sphärolitischer Erstarrung, in der Färbung gleicht sie der letzten, 30 Diopside: 70 Hedenbergit, schon fast an Intensität des Grün. Diese eisenreichste Mischung zeigt ganz einheitlich schöne Kristallisation. In keinem Falle war Retroismus wahrnehmbar.

Betrachten wir nun an der Hand der obigen Tabelle die durch Messung bestimmten Größen der zu Kristallen erstarrten Mischungen, so gelangen wir zu interessanten Tatsachen.

Was zunächst die Schmelzpunkte anbelangt, so bedienen wir uns zum Zwecke des Vergleiches der Kurve fig. 1. Bei dieser, wie auch bei allen folgenden Kurven sind auf der Abscissenachse die Zusammensetzungen der angewandten Mischungen eingetragen. Aus der Kurve ersieht man innerhalb der eisenhaltigen Kristalle ein ziemlich stetiges Ansteigen, erst der ganz eisenfreie Diopside zeigt plötzlich einen sehr hohen Schmelzpunkt im Vergleich zu den Mischkristallen. Es scheint ein sehr geringer Zusatz von Eisen den Schmelzpunkt schon bedeutend zu erniedrigen. In der Tat liegen auch die Schmelzpunkte der natürlichen, nie ganz eisenfreien Diopside merklich unter dem dieses reinen künstlichen.¹⁾

Da nun die stattgehabte Bildung von homogenen Mischkristallen sehr wahrscheinlich ist, so ist wohl das Resultat des Vergleiches der Auslöschungsschiefen leicht zu vermuten.²⁾ Ein Blick auf die graphische Darstellung fig. 2. läßt erkennen, daß auch bei diesen Mischkristal-

¹⁾ Vgl. C. Doelter, die Schmelzpunkte d. Min. etc. *Fachm. min. Mitt.* XXI, Bd. 5308.

²⁾ Vgl. C. Doelter, *N. F. f. Min. etc.* 1885. I. Bd.

fig. 1. Schmelzpunkte der Diopsid - Hedenbergit Mischungen.
 ————— bedeutet die Verbindungslinie der Punkte T_2 ,
 - - - - - gilt für die Punkte T_1 .

fig2. Darstellung der Schiefe der Auslöschung nach α P bei den Actin-
bergit-Diopsid-Mischungen.

len die Schiefe der Auslöschung mit dem Eisengehalte wächst, wie es Doelter l.c. und andere für eine Reihe analysierter Diopside und Augite bewiesen haben. Die angeführten Auslöschungsschiefen sind die gefundenen Maximalwerte. Der Winkel $2V$ konnte mangels ^{sicher} orientierter Schläffe nicht gemessen werden, weil auch nicht die Möglichkeit vorhanden war, die eigentliche Schnitttrace herauspräparieren. Wie vorhin im Schnelzpunkte, so weicht auch hier der reine Diopsid von den Mischkristallen erheblich mit der niederen Auslöschungsschiefe ab, die selbst von den eisenärmsten natürlichen Diopsiden übertroffen wird. Andererseits ist die hohe Auslöschungsschiefe der eisenreichsten Mischungen hervorzuheben. Diese von mir gefundenen Werte sind höher als die der natürlichen Augite bei demselben FeO-Gehalte, jedenfalls ist in der Mischungsreihe die Änderung der Auslöschungsschiefe mit dem FeO-Gehalte als stetige und als nahezu additive Eigenschaft der Mischkristalle zu bezeichnen.

Was schließlich die sp. I. anlangt, so liegen in dieser Beziehung zwar die 2 eisenreichsten Kristallbildungen zwischen denen der Komponenten und würden demnach als Mischkristalle echter isomorpher Komponenten zu betrachten sein. Die sp. I. der 5 anderen Mischungen liegen jedoch unter denen der Komponenten. Die Kurve fig 3 (a. f. S.) möge dieses Verhalten illustrieren. Es wären demnach von denen, die unbedingt verlangen wollten, daß ein isomorpher Mischkristall nach dem sp. I. zwischen denen seiner Komponenten liege, diese Kristalle nicht als isomorphe Mischkristalle zu betrachten, denn da müßten die sp. I. größtenteils bedeutend höher sein. (Die Versuchsfehler betragen höchstens ± 0.03 des sp. I.); die Anhänger dieser Annahme des strengen Begriffes, 'Isomorphie' würden zu-

fig 3. Darstellung der sp. g. der Diopsid-Hedenbergit-Mischungen.

Die ausgezogene Linie verbindet die sp. g. der künstlichen Mischkristalle, die nach ihrem FeO-Gehalte (vgl. d. Tabelle S. 9.) eingetragen sind.

Die isolierten Punkte bedeuten die sp. g. natürlicher Pyroxene; sie sind entsprechend ihrem FeO-Gehalte eingetragen (vgl. d. Text, S. 17).

schen den Komponenten vielleicht Isodimorphie vermuten und dabei annehmen können, der Diopsid kristallisiere für sich allein in einer selbständigen idiomorphen Form, während seine heteromorphe Modifikation nur in Mischkristallen mit Kedenbergit beständig sei; denn dann lägen die sp. I. aller Mischungen und das des Kedenbergits mit Annäherung innerhalb der Fehlgrenzen in einer Geraden und für sie wäre die Gleichung $J = \frac{mA + nB}{mN + nN}$ ¹⁾ erfüllt. Den weiteren Fingerzeig zur Lösung dieser Frage, ob hier Isomorphie oder Isodimorphie vorliegt, gibt uns das Verhalten der natürlichen Diopside. In der fig. 3. sind eine Anzahl verschiedener Diopside entsprechend ihrem Gehalte an FeO und sp. I. eingezeichnet. Es wurden nur solche Kristalle berücksichtigt, deren Analyse (nach Hintze) höchstens 1% Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ca_2O_3 oder H_2O enthielten, die also den angewandten Mischungen ähnlich zusammengesetzt waren. Die sp. I. der natürlichen Diopside weichen untereinander stark ab, das sie unter sich überhaupt keinen Vergleich erlauben, im allgemeinen liegen sie jedoch bedeutend höher als die sp. I. der künstlichen Kristalle. Der Unterschied bleibt auch anfecht erhalten, wenn man auch die Fehlgrenzen der Bestimmungen der sp. I. sowohl der natürlichen als der künstlichen Kristalle mit 0.1 annimmt – und das wäre das höchst Annehmbar. Die sp. I. der natürlichen Diopside weichen von einer Geraden, dem Symbol für echte Isomorphie mehr ab als die sp. I. der künstlichen, die Abweichung erklärt sich durch Unreinheit der natürlichen Diopside. Daß die sp. I. der künstlichen Mischungen im allgemeinen niedriger sind, mag vielleicht auf das Vorhandensein mikroskopisch kleiner Luftporen zurückzuführen sein, möglicherweise kommt

¹⁾ vgl. C. Dreyer, Phys. chem. Min. S. 58

des sp. I. des reinen $MgCaLi_2O_6$ den sp. I. der natürlichen wegen verhältnismässiger Freiheit von Luftporen näher. Jedenfalls liegt die Sache nicht klar und tritt die Bedeutung der sp. I. in dieser Reihe in den Hintergrund.

Fassen wir die Ergebnisse kurz zusammen, so können wir feststellen: Diopsid und Hedenbergit bilden eine ununterbrochene Mischungsreihe. Von den physikalischen Konstanten sind zwar die Schmelzpunkte und Ausdehnungsskoeffizienten additiver Natur, die sp. I. jedoch nicht inbezug auf das des Diopsids. Die Änderung der Farbe ist kontinuierlich. Zerkleinerung liegt hier Isomorphie vor, wenn auch nicht der vollkommenste Grad, da die sp. I. nicht ganz additiver Natur sind. Entsprechen aber die Komponenten innerhalb der Mischungsreihe noch den Forderungen, die man an streng isomorphe Körper stellt¹⁾, da sie nach der Form und dem chemischen Bestande vollkommen analog und vollkommen mischbar sind. Die bedeutende Erhöhung der sp. I. des reinen Diopsid im Vergleich zu der eisenärmsten Mischung oder mit anderem Worte die Volumkonzentration der reinen Komponente gegenüber ihrer labilen, dimorphen Form, die man in den Mischungen annehmen hat (vgl. fig 3) kennzeichnet den Diopsid als singuläres Glied²⁾; es ist möglich, dass, wie schon mehrfach behauptet wurde, der Diopsid ein Doppelsalz ist und in den Mischungen von $MgLiO_3$ und $CaLiO_3$, den Verbindungen, die man als dem Hedenbergit isomorph und für sich als labil angesehen hat, in monokliner Form vorkommt. Dass der Diopsid, ab-

¹⁾ Vgl. C. Deller, phys. chem. Min. I. 24.

²⁾ J. W. Retgers, Z. f. phys. Ch. II. S. 231. Dieser Forscher erkennt den Isomit als chem. Verbindung (Doppelsalz) aufgrund seiner Volumkonzentration gegenüber $MgCO_3$ und $CaCO_3$ an.

gesehen von seinem Eisengehalte in Bezug auf $Mg SiO_3$ und $Ca SiO_3$ einzig darsucht, spricht auch für die Annahme, dass er ein Doppelsalz ist.

Es ist jedoch schwierig, das vorliegende Ergebnis einem der Fälle zuzuordnen, die J. W. Retgers bei der Mischbarkeit zweier Verbindungen unterscheidet. Nach seinen Anforderungen läge am ehesten Fall 1 vor, wonach sich bei ununterbrochener Mischungsreihe die physikalischen Eigenschaften in der Mischungsreihe stetig gleichen und additiv sind, jedenfalls machen hier die sp. G. eine Ausnahme. Es scheint also, dass sich Mineralien nicht in allen Fällen so verhalten, wie dies sonst bei anderen anorganischen Salzen zutrifft, wo strenge Isomorphie vorliegt. Hervorzuheben wäre noch, dass die Molekularvolumina der beiden Komponenten sehr nahe übereinstimmen:

$$V_{\text{mol}}(\text{des Diopsid}) = 70.845, \quad V_{\text{mol}}(\text{des Edenbergit}) = 70.543.$$

Was die Erstarrung anlangt, so ist wohl nicht absolut zu entscheiden, ob sie ganz homogen war; da fast nirgends Sondernung hellerer von dunkleren Partien wahrgenommen werden konnten, so ist jedenfalls innerhalb der Grenze der mikroskopischen Wahrnehmbarkeit nicht zu beobachten, dass sich bei der Erstarrung zuerst Kristalle anderer Zusammensetzung gebildet haben als später, es scheinen die Kristalle immer mit der Schmelze chemisch ident gewesen zu sein und nähern beide die in der obigen Tabelle (S. 9) berechnete Zusammensetzung gehabt zu haben; homogene Erstarrung ist also wohl höchst wahrscheinlich. Ausser noch der überall durchaus gleichmässigen Farbe im gewöhnlichen Lichte, der Polarisationserbe spricht auch hierfür die innerhalb geringer Grenzen schwankende Auslöschungsschiefen die in jedem Schliffe ausgeführten Messungen differierten nur um $1\frac{1}{2}$ Grade - und es wäre somit nur eine ganz geringe Differenzierung wahrscheinlich.

Natürlich lässt die vorliegende Lösungsreihe sich auch nicht ohne-
 weiter in die Fälle einreihen, die H. v. R. Porzeboom über das Gleich-
 gewicht zwischen Mischkristallen und ihrem Schmelzfluss aufgestellt
 hat ¹⁾. Am nächsten läge noch Fall A, Typus 1, dieser würde aber auch nur
 annehmen sein, wenn eisenreichere Massen sich eisenärmere Mischkristalle
 von eisenreicheren sich abgeschieden hätten, wenn z. B. eisenärmere Misch-
 Kristalle von eisenreichen Schalen umwachsen wären.

II. Versuchsreihe: Enstatit-Diopsid.

Von diesen beiden Komponenten wurden künstliche Mischungen
 aus MgO , SiO_2 entspr. $MgSiO_3$ und MgO , CaO und SiO_2 entspr. $MgCaSi_2O_6$
 hergestellt u. zw. in Verhältnissen, wie es die folgende Tabelle, die ganz ana-
 log der ersten von S. 9 zusammengestellt ist, ersicht lässt.

Tabelle der Enstatit-Diopsid-Mischungen. ²⁾

		Diopsid	75	60	50	40	25	
			25	40	50	60	75	Enstatit
Sp. G.		3.08	3.04	3.25	2.98	3.05	3.12	3.2
Schmelzpunkt	T_1	1300°	1300°	1295°	1300°	1300°	1320°	1375°
	T_2	1325°	1320°	1315°	1320°	1325°	1350°	1400°
C: c		32°	37°	39°	—	—	—	—

¹⁾ Z. f. phys. Ch. XXX. 1900. S. 385.

²⁾ Das sp. G. des Enstatits ist ein Mittelwert der natürl. vom Schmelz. nach Dethlefsen.

Die Angaben über den künstlichen Diopsid vgl. (die I. Versuchsreihe) S. 8.
 Der Versuch 75 Diopsid: 25 Enstatit ergab Kristalle von der Form des Diopsid,
 die Auslöschungsschiefe nach ∞R ist ziemlich einheitlich, jedoch
 durchschnittlich grösser als die des reinen Diopsid. Es hat sich ausserdem
 reiner Enstatit gebildet, jedoch in viel geringerer Menge, als dies bei voll-
 kommen getrennter Bildung der beiden Komponenten der Fall gewesen
 wäre; im Verein mit der höheren Auslöschung der diopsidförmigen Kri-
 stalle im Vergleiche zu der des reinen Diopsid ist zu schließen, dass ein grosser
 Teil des Enstatit sich dem Diopsid beigemischt, seine Kristallform ange-
 nommen und mit ihm Mischkristalle gebildet hat, dadurch nur
 scheint sich für den Diopsid der Wert der Auslöschungsschiefe erhöht zu
 haben. Ein ganz ähnliches Resultat ergab auch die nächste Enstatit-
 reichere Mischung, 60 Diopsid: 40 Enstatit, Enstatit scheint sich hier nur
 in ganz minimaler Menge gebildet zu haben, die Auslöschungsschiefe
 des Diopsid ist hier bis auf 39° gestiegen - jedenfalls auch hier infolge
 der Aufnahme von $MgSiO_3$ durch den Diopsid. Die Mischung 50:50 es-
 tarnte in der Weise, dass sich grösstenteils rhombische Kristalle ausschie-
 den, während den Rest der Diopsid bildete. In seiner idiomorphen Form
 bei der Auslöschung von $c. 32^\circ$, wie sie für den reinen Diopsid charakte-
 ristisch ist, erkennt man, dass er kaum merkbar Enstatit (Elikt) ($MgSiO_3$)
 in sich aufgenommen hat, wohl aber bildet grösstenteils der Enstatit Misch-
 Kristalle mit Diopsid, da der grösste Teil rhombisch erstarrte, und somit
 $MgCaSi_2O_6$ monoklin verschwand war, bis auf den Teil, der spätere Di-
 opsid bildete. Die Mischung 40 Diopsid: 60 Enstatit ergab dasselbe Result-
 tat, der Diopsid trat hier nur mehr in sehr geringer Menge auf. Die Mischung
 25 Diopsid: 75 Enstatit endlich erstarrte nur in rhombischen Kristallen,

der Erstarrt hat hier CaH_2O_6 fast ganz aufgenommen, der Rest erstarrte vereinzelt zu scheinbar reinem Gips.

Aus diesen Betrachtungen der Dünnschliffe geht hervor, dass im allgemeinen in keinem Falle eine homogene Erstarrung eingetreten ist, wäre sie vorhanden, so könnte aus die erhaltene Substanz leicht ein sicheres Urteil über ihre physikalischen Eigenschaften, die man durch Messung bestimmen könnte, gewinnen lassen. Da aber wegen der inhomogenen Erstarrung eine direkte exakte Messung undurchführbar, ~~war~~ eine Isolierung und chemische Analyse der Mischkristalle wegen ihrer mikroskopischen Kleinheit ausgeschlossen war, so kann ein Vergleich nur mit einiger Reserve erfolgen. Ich gehe dabei von folgender Überlegung aus: da bis zu einem gewissen Grade teilweise doch in jedem Falle eine homogene Erstarrung erfolgt sein könnte, so könnte die Bestimmung einer physikalischen Größe doch annähernd ein richtiges Resultat geben. Der Schliff war nämlich zunächst so angefertigt worden, dass er senkrecht im Tiegel von oben nach unten führte und so ungefähr ein Bild gab, wie die Erstarrung im Tiegel verlaufen sein könnte. Die übrig bleibende Substanz praeparierte ich möglichst vollständig heraus, pulverte und mischte sie, mit ihr bestimmte ich sp. G. und Schmelzpunkt, wie es eingangs beschrieben habe. Das sp. G. musste nahe dem wahren sp. G. liegen, d. h. demjenigen, das ich hätte finden müssen, wenn die Erstarrung homogen gewesen wäre und einheitliche Mischkristalle geliefert hätte. Ob das Gefundene in einem Zweifel oder Zweifelung von der Wahrheit abwich, das ersieht man annähernd aus dem Vergleiche der benachbarten Punkte in der Kurve Fig. 4. (a. f. S.). So dürfte 3.04 zu wenig, 3.25 zu viel für das sp. G. homogener Mischkristalle der beiden ersten Mischungen betragen. Es dürfte

fig 4. Darstellung der sp. g. der Diopside-Enstatitmischungen.

daher die stark ausgerogene Linie am ehesten der Wirklichkeit entsprechen. Für die Enstatit-reicheren Mischungen dürften die gefundenen Werte noch weniger von der Wirklichkeit entfernt sein. Durch Extrapolation ergibt sich das sp. G. des Enstatit zu 3.2, welcher Wert dem sp. G. eines von Edelman dargestellten künstlichen Enstatit nahe kommt.¹⁾

Aus der Zusammenfassung der so gewonnenen Resultate geht hervor, dass Diopsid und Enstatit zueinander im Verhältnis der Tridimorphie stehen. Die Mischungsreihe erscheint ungefähr zwischen 60 Diopsid: 40 Enstatit und 50 Diopsid: 50 Enstatit unterbrochen. Bis zu diesen beiden Punkten sind Mischkristalle möglich. Bis zur Mischung 60 Diopsid: 40 Enstatit besitzen die Mischkristalle die monokline Form des Diopsid. Von da an zeigt sich eine Lücke ungefähr bis zum Verhältnisse 50 Diopsid: 50 Enstatit, von da ab bis zum reinen Enstatit Kristallisieren die Mischkristalle rhombisch wie der letztere. In der Kurve resultieren 2 gerade Linien, die vielleicht der Wirklichkeit entsprechend zueinander parallel liegen dürften. Aus der Verlängerung der beiden Geraden (fig 4) ergibt sich das sp. G. der Modifikationen, die bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Drucke als instabil zu betrachten sind: es würde für $MgSiO_3$ monoklin ungefähr 3.3, für rhomb. $MgCaSi_2O_6$ ungefähr 2.85 betragen, so dass in beiden Fällen die rhombischen Modifikationen das niedrigere sp. G. besitzen würden. Dieses Resultat ist ganz demjenigen analog, zu welchem Retgers bei der Untersuchung der Tridimorphie zwischen $MgSiO_4 + 7H_2O$ und $Fe_2SiO_4 + 7H_2O$ gekommen ist. Es ist also auch in dem vorliegenden Falle die Annahme berechtigt, dass unter verändertem Druck und veränderter Temperatur, die beiden oder eine der beiden

¹⁾ Ann. chim. phys. 1851. 58.

unter gewöhnlichen Umständen labiler Modifikationen existenzfähig wären.

Unter den obigen Voraussetzungen, dass der Wert der physikalischen Größen der Wahrheit nahe komme, und mit der Annahme einer homogenen Erstarrung, lassen sich die Schmelzpunkte mit Hilfe der fig 5 (a. f. S.) vergleichen. Die Verlängerungen der Geraden schneiden sich in einem Punkte. Das besagt, dass bei der diesem Punkte entsprechenden Zusammensetzung die beiden Komponenten den tiefsten Schmelzpunkt hätten. Aus der Betrachtung der fig 5. geht hervor, dass wir die 2 Gruppen von Mischkristallen unterscheiden können: vom reinen Diopsid bis zur Mischung 60 Diopsid: 40 Enstatit sinkt der Schmelzpunkt allmählich, die monokline Erstarrung überwiegt bedeutend; ebenso sinkt auch der Schmelzpunkt innerhalb der vorwiegend rhombisch erstarrenden Reihe vom Enstatit bis zur Mischung 50 Diopsid: 50 Enstatit.

Nach der Einteilung von Retgers würde hier Fall 3 vorliegen: beschränkte Mischbarkeit bei Auftreten von Isodimorphie, die Lücke in der Mischungsreihe ist klein. Die Möglichkeit in der vorliegenden Mischungsreihe einander Roopbroomschen Typen zu erblicken wäre hier insofern zulässig, als hier doch teilweise Inhomogenität der Erstarrung vorliegt. Es würde sich um Typus 5 handeln. J. H. L. Vogt¹⁾ zieht aus dem Verhalten der Schmelzwärmen den Schluss, dass die Erstarrungskurve zwischen $Mg Ca Si_2 O_6$ und $Mg_2 Si_2 O_6$ keine Erniedrigung zeigt, wie es Typus 5 verlangt; doch spricht für diesen Typus direkt die beträchtlich existierende Schmelzpunktserniedrigung, wie aus meiner Konzentrationsreihe zu ersehen ist. Eine Übereinstimmung mit Vogt

¹⁾ *Thermisches min. u. petr. Mitt.* XXIV Bd, 6 H. 1906.

fig. 5. Darstellung der Schmelzpunkte der Dioprid-Enstatitmischungen.
Die ausgerogene Kurve gilt für die Punkte T_2 , ihre Verlängerungen sind
gestrichelt. Die Punkte T_1 sind isoliert eingetragen.

ergibt sich aber in der prozentuellen Zusammensetzung der Mischkristalle, insofern meine Versuche experimentell bestätigen, dass monokliner Augit (Doppa) ungefähr 40 $\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6$ und 60 $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ enthalten kann. Die maximale Menge von $\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6$ im rhombischen Pyroxen die fast mit cc. 12-15% $\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6$ in 88-85% $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ angibt, würde nach meiner Versuchsreihe ungefähr 50 $\text{Ca Mg Si}_2\text{O}_6$: 50 $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ betragen.

H. O. Hofmann¹⁾ untersuchte Gemenge von SiO_2 , CaO , FeO in verschiedenen Verhältnissen der reinen Nedenbergit ($\text{Ca Fe Si}_2\text{O}_6$) - und Hypersthen ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) Substanz und konstatierte für diese Mischungen einen tiefsten Schmelzpunkt - es handelt sich also auch hierbei um Typus 5.

III. Versuchsreihe: Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 (Forsterit - Fayalit).

Die Komponenten bildeten künstliche Mischungen im Verhältnis der Forsterit und Fayalitsubstanz. Erstere wurde rein erhalten durch Zusammenschmelzen von MgO und SiO_2 im Sauerstoff-Luftgasgebläse. Die Erstarrung war durchwegs kristallin, nur am Tiegelrande bildete sich etwas Glas, der Einschnitt, der senkrecht durch die ganze Masse geführt war, zeigte in dem in geringer Menge vorhandenen Glas bereits schöne Kristalle, die vollständig glasfrei die überwiegende Hauptmasse bildeten; Differenzierung war allerdings eingetreten, n. z. konnte man isometrische Körner von typischer Kugelform in allen möglichen Durchschnitten, die lebhaft polarisierten, und andererseits mehr länglich ausgebildete Kristalle von grauer Polarisation erkennen. Den reinen Fayalit - Fe_2SiO_4 - der künstlich nicht darstellbar war, vertrat ein Gemenge von FeO (durch Glühen von Siderit erhalten)

¹⁾ Vgl. L. Katschmelzen I. 1904. S. 815.

und SiO_2 . - SiO_2 , MgO und FeO wurden in den aus folgender Tabelle ermittelten Verhältnissen der Komponenten gemischt. Die Tabelle enthält außer den ermittelten physikalischen Größen auch noch den berechneten und durch Titration bestimmten Eisengehalt.

Tabelle der Mischungen Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 .

		Mg_2SiO_4	90	80	70	60
Fe_2SiO_4			10	20	30	40
Sp. G.		3.11	3.16	3.30	3.36	3.46
Schmelzpunkt	T_1	1600°?	1300°	1315°	1305°	1290°
	T_2		1370°	1360°	1340°	1320°
FeO	ber.	—	9.75	18.70	26.95	34.57
	gef.	—	9.49	16.70	22.78	29.08

Im Verhältnisse 90 Mg_2SiO_4 : 10 Fe_2SiO_4 erfolgte die Erstarrung in der Weise, daß der Olivin nur zum Teil Fe_2SiO_4 aufgenommen hatte, was man an der gelblichen Färbung des vorzüglich drinnen Schliffes erkennt, während sich der in Schmelze dispergierte FeO Anteil teilweise oxydiert und zu klumpenartiger Magnetitanscheidung geföhrt hat, die Magnetitklumpen zeigten sich an einigen Stellen ganz zerstreut liegend. Der jedenfalls Fe-haltige Olivin tritt in ähnlicher Differenzierung wie das reine Mg_2SiO_4 auf. Neben mächtigen isometrischen Kristallen, die die überwiegende Mehrheit im Schliff vorstellen, findet man auch kleinere längliche Olivine. Stellenweise haben größere Kristalle Kristallite eingeschlossen, einige auch Magnetit. Die letztere Erscheinung dürfte daher rühren, daß sich aus der homogenen

Schnelze zuerst mit dieser chemisch ähnliche Kristalle ausscheiden anfangen, darauf aber ihr FeO teilweise verloren haben, das sich nach der Oxydation als Magnetit ausschied. Ob wirklich ein eisenreicher Kern entstanden ist, konnte nicht festgestellt werden. - Die nächste Mischung $50\text{ Mg}_2\text{SiO}_4 : 20\text{ Fe}_2\text{SiO}_4$ beserkennen, dass sich Magnetit ebenfalls in geringer Menge ausschied, n. z. teilweise als Einschluss, teilweise als Ausfüllung zwischen den Olivin Kristallen. Die Einschlüsse sind wohl ebenso entstanden wie vorher. Die Olivine zeigen hier ebenfalls Differenziation, neben büschelförmigen, länglichen Kristallen haben sich auch typische grobkörnige ausgeschieden, an Masse tritt der Magnetit ganz bedeutend zurück, der Olivin enthält ziemlich viel FeO . - Mischung $70\text{ Mg}_2\text{SiO}_4 : 30\text{ Fe}_2\text{SiO}_4$: die Differenziation des Olivins in Büschel und Körner ist noch schärfer zu beachten als früher. Glas ist ganz wenig vorhanden, hierin hat sich der Olivin ebenfalls büschelförmig ausgeschieden, teilweise sogar in Skeletten. Es dürfte sonach die büschelförmige die erste Erstarrungsform sein, erst nachher scheint sich der Olivin zur typischen Form ausgebildet zu haben. Merkwürdig sind die ganz deutlich auftretenden Schichtkristalle: um einen eisenreichen Kern, der auch Magnetiteinschlüsse führt, hat sich eisenarmer Olivin gebildet. In der Mischung $60\text{ Mg}_2\text{SiO}_4 : 40\text{ Fe}_2\text{SiO}_4$ endlich hat sich Magnetit reichlich ausgeschieden, er liegt zwischen den schön grün gefärbten typischen Kristallen von eisenreichem Olivin.

Im allgemeinen können wir also sagen, dass sich eisenhaltige Olivine gebildet haben, jedoch haben dieselben das verfügbare Eisen in kleinem Maße vollständig aufgenommen. Aus dem Vergleiche der berechneten und gefundenen FeO -Gehalte kann man annähernd ermessen, wieviel FeO aufgenommen wurde, wenn man bedenkt, dass der im Magnetit als

Fe_2O_3 enthaltene Betrag an Fe, auf FeO umgerechnet, die Differenz des berechneten und gefundenen FeO darstellt. So beträgt z. B. im ersten Falle die Differenz 0.26, d. h. 0.52 des berechneten FeO sind zur Magnetitbildung, $9.75 - 0.52 = 9.23\%$ FeO zur ironmorphen Beimischung abgefallen. So findet man ferner daß in der Mischung 80 Mg_2SiO_4 : 20 Fe_2SiO_4 die Mischkristalle 14.70 FeO enthalten, die beiden nächsten Mischungen 12.61 bzw. 23.59%. Der überschüssige Anteil an SiO_2 dürfte teilweise zur Glasbildung aufgegangen sein. Aus dieser Betrachtung erhalten wir ein Bild von der Konstitution unserer Mischkristalle, gegen welche besonders in den ersten 3 Fällen der Magnetitgehalt an Masse in den Hintergrund tritt.

Da eine Isolierung von Mischkristallen und Magnetit nicht möglich war, so wurde der größte Teil des Tiegelzentrums herauspräpariert und wie eingangs angegeben zur weiteren Verarbeitung verwendet. Da das hergestellte feine Pulver eine Mischung von Mischkristallen und Magnetit darstellt, so konnte die mit ihm angeführte Bestimmung des sp. G. nicht den erwünschten richtigen Wert geben. Stellt man dem Gehalte an Magnetit, dessen sp. G. ≈ 5.0 ist, die spurenmäßig erfolgte Glasausscheidung gegenüber, so mußte doch noch für das sp. G. ein zu hoher Wert gefunden werden; die sp. G. der Mischkristalle, die die Theorie verlangt hätte, wären demnach nur einen kleinen Teil - etwa einige Hundertstel - niedriger ausgefallen. Am nächsten ist dem idealen Werte wohl die Mischung 90 Mg_2SiO_4 : 10 Fe_2SiO_4 gekommen, da hier, wie die Analyse zeigte, fast alles FeO in die Bildung der Mischkristalle eingegangen ist. Eine etwas größere, aber nie 0.06 überschreitende Abweichung, dürften die beiden nächsten, besonders aber die letzte Mischung, 60 Mg_2SiO_4 : 40 Fe_2SiO_4 , aufweisen. So wird nun auch hier der approximative Vergleich möglich.

Fig 6 (a. f. S.) möge diese Verhältnisse anschaulich machen. Die „wahre“ Kurve geht von 3.11 - dem sp. g. des reinen Mg_2SiO_4 ¹⁾ - knapp am nächsten Punkte vorbei, da nun die folgenden Punkte, wie gezeigt wurde, zu hoch wären, so hätte die Kurve tiefere Punkte zu schneiden, wie es etwa die fig. andeutet und würde also eine Gerade sein. Das reine Mg_2SiO_4 erfährt natürlich keine Einschnürung; da das zur Untersuchung dienende Pulver die Stellen, an denen der Drümschliff Glas zeigte, nicht enthält, so entsprach das gefundene sp. g. direkt der Wirklichkeit. Durch grosse Extrapolation erhält man, wie die Figur erkennen läßt, für das sp. g. des reinen Fayalit 3.9. In der Tat kommt dieser Wert dem sp. g. der natürlichen Fayalite ziemlich nahe, er dürfte daher richtig sein, oder nur höchstens wenig niedriger²⁾ - Das sp. g. des reinen Forsterit, den ich darstellte, ist niedriger als das aller natürlichen, die Abweichung ist wohl dem Fehlen des Fe-Gehaltes zuzuschreiben und vielleicht auch auf einen vorhandenen kleinen Glasgehalt. Lechartier³⁾ fand für einen umhüllend dargestellten Forsterit das sp. g. 3.19; doch dürfte dieser Wert etwas zu hoch sein, da er mit dem eines natürlichen - daher eisenhaltigen - zusammenfällt; möglicherweise ist die Abweichung auch auf Unreinheit der erhaltenen Kristalle zurückzuführen, da Lechartier einen Überschuss von CaCl_2 anwendete. Unreinheit des Materials dürfte wohl auch die Ursache des besonders hohen

¹⁾ Das sp. g. der natürlichen Forsterite, die immer etwas eisenhaltig sind, beträgt 3.19 - 3.2. Hintze II. S. 2.

²⁾ Das sp. g. des (reinen) Fayalit von Slievecarrack in Irland beträgt 3.9 - 4.006. Hintze I. S. 25.

³⁾ Compt. Rend. 1868. 67. 41.

fig. 6. Darstellung der sp. g. der Mischungen von MgLiO_4 und FeLiO_4 .

sp. J. des von Ebelmen dargestellten Forsterits sein, dieser Autor fand für das sp. J. 3.27, also einen Wert, der das sp. J. aller natürlichen Forsterite übersteigt.

Führen wir die der Magnetit ausscheidung halber beider Vergleichung der sp. J. gemachten Einschränkungen *mutatis mutandis* auch bezüglich der Schmelzpunkte durch, so können wir annehmen, dass der Schmelzpunkt einer jeden Mischung etwas zu niedrig sein dürfte; ziehen wir die Fehlergrenzen der angewendeten, eingangs geschilderten Bestimmungsverfahren in Betracht, so können wir die Differenz vom „wahren“ Schmelzpunkt zwecks Vergleiches außer Acht lassen. Unter einem wahren Schmelzpunkt einer Mischung verstehe ich denjenigen, welchen die Mischung haben würde, wenn sich nur die der gemischten Zusammensetzung entsprechenden Mischkristalle gebildet hätten. Den Vergleich möge fig. 7. (a. f. S.) erhellen. Man sieht ganz deutlich, wie mit der Zunahme an Fe_2SiO_4 der Schmelzpunkt sinkt. Erheblich ist diese Abnahme vom reinen Mg_2SiO_4 , dessen Schmelzpunkt im elektrischen Ofen nicht erreicht werden konnte, zur ersten eisenärmsten Mischung. Analoge Tatsachen konnte ich schon in der ersten Versuchsreihe feststellen. Der Schmelzpunkt des reinen Forsterits dürfte bei 1600° liegen, denn Doelter hat für einen der eisenärmsten Forsterite den Schmelzpunkt zu höher als 1460° angegeben. Für den reinen Fayalit wurde der Schmelzpunkt mit 1100° angenommen. Die Kurve würde so (natürlich innerhalb der Fehlergrenzen eine stetige sein. Der Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Eigenschaften der natürlichen Olivine ergibt eine große Übereinstimmung. Ich gebe vorher die neuen Schmelzpunktsbestimmungen Doelters in kurzer Übersicht (Die betreffende Arbeit des Herrn Prof. Doelter wird demnächst erscheinen). Die Bestimmungen sind im Kristallisationsmikroskop

fig 7. Darstellung der Schmelzpunkte der Mischungen von Mg_2SiO_4 und Fe_2SiO_4 .

Die Punkte T_2 und T_1 sind ndereinander eingetragen. - S, K, C, M bedeuten die Schmelzpunkte (T_x) der Olivine von Soudniore, Kappenstein, Ceylon und Monte Somma.

ausgeführt, sind also die genauesten:

1. Olivin von Löndmire ($\text{FeO} = 8.18\%$ nach H. H. Rauter).

Schmelzbeginn 1390° , $T_1 = 1400^\circ$,

Umwandlungstemperatur in die isotrope gleiche Phase 1415° .

2. Olivin von Kappenstein. ($\text{SiO}_2 = 40.82\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 0.13\%$, $\text{FeO} 9.86$, $\text{Mg} 0.49.46$).¹⁾
 1360° : Beginn des Schmelzens. 1380° : Keine feste Phase mehr.

3. Olivin von Ceylon (nach Knirik 11.33FeO , also entsprechend $8\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : 1\text{Fe}_2\text{SiO}_4$).

1395° landliche Veränderung,

1410° teilweise, nach 10 Min. ganz geschmolzen, wahrscheinlich Fe ,

1445° dünnflüssig.

4. Olivin von Monte Somma (n. v. die gelbl. Var. mit 13.14% FeO).

1315° Schmelzbeginn, nach 10 Min.

1325° häufige Tropfenbildung, nach 25 Min

1350° Keine feste Phase mehr vorhanden. $T_1 - T_2$ also ca. $1310 - 1350^\circ$.

Zur Vergleiches mit den von mir dargestellten Mischkristallen habe ich diese Schmelzpunkte in fig 7. (a. v. S.) entsprechend dem FeO -Gehalte eingetragen, wie man sieht, stehen sie mit den der Mischkristalle im Einklange.

Zur Vergleiches der optischen mit der thermischen Methode, bestimmte ich für die Mischung $90\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : 10\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ mit dem Kristallisationsmikroskop die folgenden Daten. Der mikroskopisch untersuchte Linsen-schliff wurde mittels Xylol vom Canada balsam befreit und ein Teil desselben Schliffes in einem Obarrschälchen in den Ofen unter das Mikroskop eingeführt;

¹⁾ Tschermak, Sitz. ber. d. Wien. Ak. Bd. 115. Febr. 1906.

Versuchszeit	t	Verhalten des Objekts
4 ^h 50'	1370°	keine Veränderung,
4 ^h 55'	1385°	Die Masse beginnt sich teilweise abzurunden,
5 ^h	1390° = T ₂	Deutliche Rundung,
5 ^h 2'	"	Aneinanderfließen der Masse,
5 ^h 5'	1405°	Beginn der Dünneflüssigkeit,
5 ^h 11'	1410°	Vollständige " "
5 ^h 21'	1430°	" " "
5 ^h 30'	1385°	Beginn der Kristallisation,
5 ^h 35'	1370°	Bildung von kleinen Nadelchen,
5 ^h 38'	1355°	Zunahme der Erstarrung,
5 ^h 39'	1350°	Fast vollständige Erstarrung,
5 ^h 41'	1340°	Alles fest.

Nach dieser Methode läge also T₂ um 20° höher als nach der Tetraëdermethode; diese Abweichung liegt wohl innerhalb der Versuchsfehler. Wie Deller aus seinen zahlreichen Untersuchungen über die Olivine schließt, ist es nicht möglich, für Olivine richtige Schmelztemperaturen zu ermitteln. Schon bei der Tetraëdermethode bemerkt man, daß die Masse lange, vielleicht 100° vor dem Beginne des Schmelzens eine derartige Veränderung zeigt, daß das anfänglich grün gefärbte Tetraëder sich bräunt und schließlich eine tief dunkelbraune fast schwarze Verfärbung zeigt. Jedemfalls liegt also schon bei diesem Punkte eine tiefgreifende chemische Veränderung vor. Ist nun diese Masse - im wesentlichen ein Gemenge von Li-Kat, FeO und Magnetit - mehr erhitzt worden, so tritt Schmelzung ein, aber eben nicht der nicht mehr vorhandenen Mischkristalle, sondern des Gemenges, also eine Lösung des schwerer schmelzbaren Li-Kats durch

Magnet Eisen. So wird auf diese Weise die Bestimmung exacter Schmelzpunkte unmöglich. Immer behalten die Zahlen ihren relativen Wert.

Aus diesen Betrachtungen über die $sp. g.$ und die Schmelzpunkte der Mischungen von Mg_2SiO_4 und Fe_2SiO_4 ergibt sich zweifelhaft, dass isomorphe Glieder vorliegen. Über den Grad der Homorphie ist allerdings nicht leicht zu entscheiden, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Da eisenreiche Mischungen nicht dargestellt werden konnten, so zeigen die Komponenten jedenfalls nur beschränkte Mischbarkeit. Theoretisch wäre allerdings die Möglichkeit der Darstellung einer ununterbrochenen Mischungsreihe nicht zu leugnen, in unserem Falle war dieselbe lediglich aus anderen Gründen nicht herzustellen und zu untersuchen. Aber bei weiterem Forschen wird man gewahr, dass Mischkristalle von Mg_2SiO_4 und Fe_2SiO_4 auch in der Natur eine ziemlich analoge Zusammensetzung haben, wie sie die künstlich dargestellten andeuten. Wie selten sind Olivine - Dialysiderite - mit einem höheren FeO Gehalte als 30%! - Und die eisenreichsten Olivine - Fayalite - haben andererseits ihr FeO nur wenig durch MgO vertreten. Gemittelt nun nicht die Wahrscheinlichkeit, dass hier nur eine beschränkte Mischbarkeit existiert, einen sehr hohen Grad, da das Fehlen intermediärer Mischkristalle von 66 Mg_2SiO_4 : 34 Fe_2SiO_4 bis cc. 2 Mg_2SiO_4 : 98 Fe_2SiO_4 in der Natur für sie spricht? Ich glaube, dass schon die allangroße Magnetit ausscheidung bei der Mischung 60 Mg_2SiO_4 : 40 Fe_2SiO_4 es sehr wahrscheinlich macht, dass sich Mischkristalle von einer diesem Verhältnisse nahe kommenden Zusammensetzung nicht zu bilden vermögen - finden sich ^{doch} (auch in der Natur keine so eisenreichen Olivine, die dieser Zu-

sammensetzung entsprechen! - Es ist nun wohl sehr wahrscheinlich, dass eine beschränkte Mischbarkeit vorliegt; jedenfalls sind die eisenreichen Verbindungen instabile. Wir hätten demnach den zweiten der „Fälle“ v. J. W. Retgers vor uns: Beschränkte Mischbarkeit, die physikalischen Eigenschaften gleichen sich stetig und sind allerdings nur zum Teil additiv. In der Tat trifft dies für das op. f. zu. Die Extrapolation aus der Schmelzpunktkurve weist ungefähr auf den Punkt 1100° , als den Schmelzpunkt des reinen Fayalits, wozu auch die fig. 7. andeutet, dieser Punkt stimmt auch a. mit den Schmelzpunkten der natürlichen Fayalite überein. - Es handelt sich also wahrscheinlich um Typus I. nach Roozeboom. Die Schmelzpunkte liegen nicht in einer Geraden, sind also nicht strikte additiv. Da die Roozeboomsche Darstellung nur für inhomogene Erstarrung gilt, so lässt sich dieselbe hier nur bezüglich der Form der Kurven, als einer Übersicht über die Verhältnisse der Schmelzpunkte des Typus I, anwenden. Jedoch ist die Ausdehnung des Roozeboomschen Typus auch auf die Art der Erstarrung noch schwerer als in den beiden ersten Versuchsreihen möglich; denn es liegt doch nirgends ein Anhaltspunkt für die frühere Anscheidung der schwerer schmelzbaren Komponente vor; ja das Auftreten eisenreicher Kerne inmitten eisenfreier oder eisen armer Hüllen, wie ich es gefunden habe, bemisst direkt das Gegenteil.

IV. Versuchsreihe: Mg_2SiO_4 : Ca_2SiO_4 (Magnesia-Kalkolivine).

Als Komponenten dienten künstliche Gemenge von MgO , SiO_2 bzw. CaO und SiO_2 , die im Verhältnisse von Mg_2SiO_4 bzw. Ca_2SiO_4 hergestellt wurden. Die Gemenge der beiden Komponenten wurden in sechs Verhältnissen gemischt, wie es aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle der Mischungen von Mg_2SiO_4 : Ca_2SiO_4 .

		Mg_2SiO_4	90	80	70	50	30	20	0
			10	20	30	50	70	80	Ca_2SiO_4
Sp. G.		3.11	3.04	3.01	2.96	2.90	3.08	3.04	$\frac{3.11 + 2.83}{2}$
Schmelzpunkt	T_1	1600°?	1330°	1315°	1305°	1300°	1295°	1325°	
	T_2	"	1350°	1340°	1325°	1320°	1310°	1345°	1600°?

Der reine Mg -Olivin wurde schon in der vorigen Versuchsreihe behandelt.

Die Mischung Ca_2SiO_4 schmolz erst nach 7 stündigem Erhitzen im Feuertiegel und blieb in ganz geringer Menge. Nur mit Mühe konnte der Dümm-schliff hergestellt werden. Das Resultat der langsamen Erstarrung waren schmale säulenförmige Kristalle von ausnahmslos gleicher Auslöschung. Um größere Mengen zu erhalten, wiederholte ich den Versuch mit einem Magnettiegel im Kryptolofen; doch auch hierbei schmolz nur ein sehr geringer Teil. Diese schnelle Erstarrung ergab einen Olivin von der typischen Form des Forsterits, in schöner, körniger Ausbildung. Es war von Interesse das sp. G. dieser beiden verschieden ausgebildeten Kalkolivine zu ermitteln; wegen Materialmangels wurde das sp. G. hier ausnahmsweise mit schweren Lösungen bestimmt, u. zw. war das sp. G. des ersten Olivins (mit Thouletlösung bestimmt) grö-

Wer als 3, annähernd 3:1, (diese Zahl ist nicht verlässlich, da die verfügbaren Individuen ausserordentlich klein waren). Das sp. G. der körnigen Kristalle wurde mit Rohbachlösung bestimmt zu 2.827. Der Schmelzpunkt beider Modifikationen war im elektrischen Ofen nicht zu erreichen, er dürfte wieder das Mg_2LiO_4 bei 1600° liegen.

Von den erstarrten Kristallen der Mischungen wurden die Brechungsponenten nicht bestimmt, da diese Messung wegen der nicht genau bestimmten Zusammensetzung der einzelnen Kristalle zu keinem brauchbaren Resultate geführt hätte.

Im Verhältnisse $90 Mg_2LiO_4 : 10 Ca_2LiO_4$ erstarrten die Komponenten ziemlich gleichmässig zu Mischkristallen, die fast ausschließlich in derselben Weise ausgebildet sind, wie sie beim reinen Forsterit erhalten worden waren, in der Form kleiner, isometrischer Körner. Gleichwohl fand eine Differenziation statt, da sich auch längliche Individuen - allerdings nur in geringer Menge - gebildet hatten. Gleiche Brechungsverhältnisse und übereinstimmende Polarisationsfarben lassen wohl auf Homogenität der Erstarrung schließen. Spärlicherweise hat sich auch Glas angeschieden, indem man nadel- und skelettartige Kristalle findet. Diese geringe Glasbildung dürfte das sp. G. wohl nur unmerkbar wenig alteriert haben. Auch die folgende Mischung $80 Mg_2LiO_4 : 20 Ca_2LiO_4$ zeigt bei der Erstarrung vorwiegend körnige Struktur, wie sie die typischen Olivine aufweisen. In geringer Menge ist auch hier Glas vorhanden, indem zerliche Kristallitenbildung auftritt: neben säulenförmigen Gebilden kommen auch gezähnte Leistchen vor. Oft scheint es fast, als ob sich die Kristalliten mit Vorliebe nach einer Dimension besonders stark erstrecken. - Die Erstarrung der Mischung $70 Mg_2LiO_4 : 30 Ca_2LiO_4$ ergab im wesentlichen ein ähnliches Resultat.

tat; Differenziation ist vorhanden, von typischen Körnern gibt es Übergänge zu länglichen Individuen; dies tritt besonders deutlich in Kristalliten hervor, die sich in geringer Menge vorhandenen Glases gebildet hatten; doch kann man diese Tendenz der Kristalle, in die Länge zu wachsen, auch an schönen Kristallen wahrnehmen. Weiterhin zeigt die Mischung 50:50 homogene Erstarrung; Glas in ganz geringer Menge vorhanden; neben körnigem Olivin findet man schöne, langgestreckte Kristalle, von durchwegs gerader Auslöschung. In dem Erstarrungsprodukt der Mischung 30 Mg. SiO_2 : 70 Ca_2SiO_4 bilden stängelförmige Kristalle die Hauptmasse, Körner finden sich nur in ganz geringer Menge. In der letzten Mischung 20 Mg. SiO_2 : 80 Ca_2SiO_4 kommen Körner jedoch nicht vor, die ganze Schmelze ist einheitlich zu länglichen Kristallen erstarrt. Die Aggregation derselben ist mitunter eine ophäralitische, was man an Durchschnitten derselben im Schliffe erkennt. Das reine Ca_2SiO_4 zeigt, wie schon oben bemerkt, die Längenansbildung in hervorragender Weise, Körner sind nicht vorhanden, die Polarisation ist eine besonders lebhafte.

Wir sehen also, dass in der Mischungsreihe zwischen den Komponenten innerhalb der einzelnen Mischkristalle deutlich ausgeprägte Übergänge vorhanden sind. Während aber dieselben vom reinen Mg_2SiO_4 bis einschliesslich zur Mischung 50:50 isoperne stetig sind, als neben Körnern mehr oder weniger deutliche ^(längliche) Kristalle vorkommen, steht dieser Gruppe der reine Kalkolivin mit den Mg-reichsten Mischungen 20 Mg_2SiO_4 :80 Ca_2SiO_4 und 30 Mg_2SiO_4 :70 Ca_2SiO_4 gegenüber. Denn hier sind stängelförmige Kristalle ganz vorwiegend vorhanden. Wenn, was auch mikroskopisch nur schwer festzustellen gewesen wäre, in der Mg-reicheren Gruppe eine inhomogene Erstarrung unwahrscheinlich ist, so ist für die 2 Kalkreichen

gliedern die Homogenität wohl anzunehmen. Jedoch ist es ganz wohl möglich, dass dies auch bei der ersten Gruppe der Fall sei, da die Differenzierung damit gut vereinbar ist. Der Zusammenhang beider Gruppen untereinander wird nun durch folgende Betrachtung eine klarere Darstellung erhalten.

Die Kurvenäste - fig 8 (a. f. S.), die man durch approximative Verbindung der Punkte, die das sp. G. der Mischkristalle bedeuten, erhält, bestehen aus 2 getrennten Geraden, aufgrund des obigen erkennen wir leicht, dass jede dieser Geraden in einer der in den Schliffen unterschiedenen Gruppen gehört. Aus der Vereinigung beider Tatsachen geht nun deutlich hervor, dass wir es mit einer isodimorphen Mineralgruppe zu tun haben. Die isodimorphen Komponenten - Mg_2SiO_4 und Ca_2SiO_4 - bilden Mischkristalle, n. zw. so, dass das reine Mg_2SiO_4 bis nahezu einschliesslich der Mischung 50:50 eine kontinuierliche Mischungsreihe bildet, von welcher jedes Glied im wesentlichen die Form des Forsterits anfreist. Dagegen bildet das reine Ca_2SiO_4 nur eine kleine, Mg-arme Mischungsreihe, die ihrerseits wieder die typische Form des ersten, oben angeführten reinen Kalkolivins zeigen. Man wird also stabile Modifikationen der beiden Komponenten von bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck labilen zu unterscheiden haben. Das labile Kalkolivinit - Ca_2SiO_4 - hatte das niedrigste sp. G. Es ist wohl anzunehmen, dass sich bei rascher Abkühlung des oben erwähnten Ca_2SiO_4 diese labile Modifikation gebildet hat, die Form und das sp. G. desselben stehend damit im Einklange. Die Mischkristalle des Verhältnisses 50:50, das dem Monticellit entspricht, weist ein niedrigeres sp. G. auf als das natürliche $CaMgSiO_4$, was sich späterhin erklären werde.

fig 8. Darstellung der sp. g. der Mischungen Mg_2SiO_4 und Ca_2SiO_4 .

M bedeutet das sp. g. des Monticellits, 3.098, als das sp. g. des Monticellits von Magnet Cove, Arkansas (nach G. Fischer, Metasilicate und Trisilicate, Sitzb. ber. d. K. Ak. d. Wiss. in Wien, math. nat. Kl. Bd. CXV. Abt. I. Febr. 1906).

Es zeigt sich in dieser Reihe somit eine Übereinstimmung mit den Doppelsulfid-Einstattmischungen (II. Versuchsreihe), indem die Kurven der sp. g. eine ähnliche Gestalt haben. Auch in der Schmelzpunktskurve dieser Reihe zeigt sich eine große Übereinstimmung mit jener der oben erwähnten Reihe. Fig. 9. (a. f. S.) möge dies erläutern. Die Kurve besteht aus einem auf und absteigenden Ast; dieser entspricht den Mischungen vom reinen Mg_2SiO_4 bis einschließlich den Mischkristallen der Mischung 50:50, jener den übrigen, kalkreicheren Mischkristallen einschließlich des reinen stabilen Kalkolivins. Die Punkte für die reinen Komponenten sind, da sie nicht erreicht werden konnten (wie bereits erwähnt) mit einem Fragezeichen versehen. Der Übergang zwischen den Schmelzpunkten der Mischkristalle zu jenen der reinen Komponenten ist jedenfalls ein scharfer, während die Schmelzpunkte aller Mischkristalle einander ziemlich nahe kommen. Man sieht auch hier das eigenthümliche, mit der Mischungsregel nicht vereinbare Verhalten, dass der Schmelzpunkt eines Mischkristalls, der einer reinen Komponente in der Zusammensetzung nahe kommt, unverhältnismäßig tief liegt, also verursacht nicht bloß das Fe, wie aus der vorigen Versuchsreihe hervorging, dieses auffallende Verhalten, sondern es gilt allgemein. Da nun auch eine Schmelzpunktskurve in der vorliegenden Form nur für isodimorphe Stoffe gelten kann, so ist die Forderung, die sich aus der Betrachtung der sp. g. ergab, auch durch das Verhalten der Schmelzpunkte erfüllt. Die Lücke der Mischungsreihe der isodimorphen Komponenten dürfte von der Mischung 50:50 bis zur Mischung 20 Mg_2SiO_4 : 80 Ca_2SiO_4 reichen; die Erstarrung der Glieder im Verhältnisse 30 Mg_2SiO_4 : 70 Ca_2SiO_4 war verhältnismäßig weniger homogen, sie dürfte allenfalls auch in die letztere der beiden Mischungsgruppen einzu-

fig 9. - Darstellung der Schmelzpunkte der Mischungen v. Mg_2SiO_4 und Ca_2SiO_4 .

Die für die einzelnen Mischungen übereinander eingetragenen Zahlen bedeuten T_1 und T_2 . Die Punkte 1400 und 1460, die isoliert eingetragen sind, entsprechen den Punkten T_1 und T_2 des Konflicts v. Monte Somma. (vgl. C. Doelter, Bezech. zw. d. Schmelz- u. d. Min. etc. Tscherm. min. u. pet. Mit. XXI. Bd. 3. n. 4. 2. 1903).

reihen sein.

Die vorliegenden Verhältnisse stellen nun einen Übergang zwischen dem 3. und 4. Falle Retzers dar, indem die Verbindungen tatsächlich isodimorph sind, aber doch nur eine kleine Lücke in der Mischungsreihe auftritt. Vollständig sind jedoch diese Grenzen, innerhalb denen keine Mischkristalle existenzfähig sind, nicht zu ziehen gewesen, weshalb auch eine Entscheidung, ob der 3. oder 4. Fall vorliegt, schwierig ist. Möglicherweise reicht die Mischbarkeit vom reinen Mg_2SiO_4 nicht ganz bis zur Mischung 50:50, und stellt diese Mischung ein Doppelsalz dar; doch ist dies unwahrscheinlich, da diese Kristalle mit den Kalkärmern ganz gleichartig sind und singuläre Eigenschaften nicht erkennen lassen. Man würde daher besser Doppelsalzbildung ausschließen haben und den natürlichen Monticellit als Doppelsalz von 50 Ca_2SiO_4 : 50 Mg_2SiO_4 betrachten, obswarer auch nicht singulär in dieser Zusammensetzung auftritt, sondern auch Olivine vorkommen, die ein anderes Verhältnis der beiden Komponenten zeigen¹⁾.

Die Anwendung der Roozeboomschen Darstellung auf den behandelten Fall, ist aus ähnlichen Gründen, die ich bei den früheren Reihen angegeben habe, kaum möglich. Es läge Typus V vor, der eutektische Punkt wäre bei der Mischung 60 Mg_2SiO_4 : 40 Ca_2SiO_4 anzunehmen.

Bezüglich des Monticellits, dessen Abweichung von den Olivinen mir genügend klar erkannt worden war, will ich noch folgendes zu bemerken. Aus fig 9 (a. v. S.) geht hervor, daß der Schmelzpunkt des Monticellits den seiner Zusammensetzung entsprechenden künstlichen Mischung erheblich übersteigt. Andererseits nimmt dieses Mineral in Bezug auf das sp. G. eine Ausnahmestellung ein, wie aus fig 8 (S. 43.) ersichtlich ist. Der Monticellit ist also auch bezüglich dieser beiden fundamentalen

¹⁾ vgl. C. Dolter, Phys. chem. Min. S. 64.

physikalischen Eigenschaften als selbständiges Mineral zu betrachten und die Annahme Tothelmaks¹⁾, dass er von der Orthokieselsäure ableiten und so den Olivinen, die von der Metakieselsäure ableiten seinen, gegenüberzustellen sei, steht damit im Einklange.

V. Versuchsreihe: $Mg_2 Si O_4 - Ca_2 Si O_4 - Fe_2 Si O_4$ (Magnesia-Kalk-Eisenolivine).

Tabelle der Mischungsverhältnisse der Versuche und dergewonnenen Resultate.

			<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	
$Mg_2 Si O_4$		90	72	45	18	0
$Ca_2 Si O_4$		0	18	45	72	90
$Fe_2 Si O_4$		10	10	10	10	10
Sp. G.		3.16	3.11	3.10	3.05	3.08
Schmelzp.	T_1	1330°	1310°	1260°	1305°	1400°
	T_2	1370°	1330°	1320°	1330°	1440°

Diese Versuchsreihe möchte ich nur anhangsweise besprechen und vorausschicken, daß die Resultate nur eine qualitative Beurteilung erlauben sollen. Die Messungen gelten nicht mit derjenigen maßgebenden Genauigkeit wie in den früheren Reihen. Man erkennt dies aus der Betrachtung der Drünnschliffe. Die Komponenten sind künstliche Gemenge wie in früheren Reihen.

Über die Mischkristalle vgl. $Mg_2 Si O_4 : 10 Fe_2 Si O_4$ vgl. S. 28.

¹⁾ Sitz. ber. d. Wien. Ak. d. Wiss. Bd C XV. Febr. 1906.

Die Mischungen I und II ergaben issofare eine gleichmäßige Erstarrung, als eine Magnetitansscheidung im wesentlichen unterblieb, aber in beiden Fällen sich differenzierte Stellen unterscheiden liessen. Bei der Mischung I kann man neben eisenfreien Olivin von typischer Forsteritform auch grüngefärbte Olivine erkennen; beide dürften wohl Ca neben Mg enthalten, da reiner Ca-Olivin an der länglichen Ausbildung zu erkennen gewesen wäre (vgl. IV. Vers. R.). Die Mischung II zeigt vorherrschend stengel förmigen Typus der Kristalle, wie er dem Ca-Olivin zukommt; die Färbung ist teilweise dunkel gelb, mitunter grünlich, wohl infolge der allzu grossen Dicke der Schläffe. Glas zeigten beide Mischungen, das sp. J. der wahren Kristalle müsste daher höher liegen, als es die Tabelle (a. v. S.) angibt. In der Mischung I war ein abweichendes Verhalten zu konstatieren, bei reichlicher Magnetitansscheidung finden sich helle und grüngefärbte Stellen - wohl Mischkristalle von wechselndem Eisengehalte. -

Es dürften sich also in jedem Falle Mischkristalle der 3 Komponenten gebildet haben und der gefundene Wert der sp. J. braucht nicht zu weit von der Wirklichkeit abweichen. Eine Darstellung der sp. J., wie auch später der Schmelzpunkte war bei diesen 3 Komponenten in der bisher angewandten einfachen Weise nur deshalb möglich, da der Fe Gehalt der Mischungen immer gleich blieb (vgl. 10. a. f. S.). Die approximative Kurve dürfte scheinbar die angedeutete Form haben; wir sehen, dass die Punkte der Mischungen I und II zu tief, das sp. J. der Mischung II zu hoch läge, was mit dem vorher Angeführten übereinstimmt, d. h. bei Ausbleiben der Glasbildung der äusseren und Fehlen der Magnetitbildung der mittleren Mischung würde die Kurve eine Gerade werden. Die Erstarrung der anderen Komponente der vorliegenden Mischungsreihe, $10 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4 : 90 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$ war ohne Mag-

fig 10. Darstellung der sp. g. d. Mischungen von Mg_2SiO_4 , Ca_2SiO_4 und Fe_2SiO_4 .

nitratanscheidung; die Kristalle zeigen vorwiegend längliche Gestalt und sind grünlich gefärbt. - Auf Grund dieser Tatsachen hat der Vergleich der sp. J. wohl eine gewisse Berechtigung; es würde sich zwar aus der Betrachtung der sp. J. allein ergeben, dass mit Fe_2LiO_4 gemischt Mg_2LiO_4 und Ca_2LiO_4 vollkommen isomorph wären und dass alle 3 Komponenten zusammen eine kontinuierliche Mischungsreihe bilden würden, während Mg_2LiO_4 und Ca_2LiO_4 untereinander isodimorph wären, wie die vorige Versuchsreihe ergab; aber die optische Untersuchung lehnte zur Gemenge, dass hier ebenfalls eine isodimorphe Mischungsreihe vorliegt, da ja die kalkreichen Mischkristalle stengelförmig, die kalkarmen körnig ausgebildet waren. Im sp. J. kommt aber diese Isodimorphie nicht zum Ausdruck, da die Unterschiede zu gering sein dürften. Es wäre demnach ausserdem (bereits in der IV. Vers. R. angenommenen) labilen Mg_2LiO_4 und Ca_2LiO_4 noch ein labiles Fe_2LiO_4 anzunehmen, und dieses nur in kalkreichen Mischkristallen. Die Größe der Lücke in der Mischungsreihe liess sich nicht feststellen, die Verhältnisse liegen zu unklar.

Nur wenig deutlicher dürfte die Vergleichung der Schmelzpunkte sein (fig 11, a. f. S.). Die Kurve sinkt vom kalkfreien Endgliede bis zur Mischung II, dann steigt sie wieder bis zur Mg-freien Komponente. Der geringe Zusatz von Fe_2LiO_4 zu diesem Ca_2LiO_4 , dessen Schmelzpunkt mit $\pm 600^\circ$ angenommen werden musste (vgl. S. 40), bewirkte eine bedeutende Herabsetzung des Schmelzpunktes. Unter der Annahme von Isodimorphie wäre der Verlauf der Kurve dadurch zu erklären, dass die stabilen Modifikationen von Mg_2LiO_4 und Fe_2LiO_4 die labile von Ca_2LiO_4 aufnehmen können bis zu einem zwischen den Mischungen I und II liegenden Punkte. Andererseits könnten die labilen Modifikationen

fig 11. Darstellung der Schmelzpunkte von MgO , CaO , FeO Mischungen.
Die Punkte T_2 sind durch die gestrichelte Linie verbunden.

von Fe_2LiO_4 und Mg_2LiO_4 mit der stabilen von Ca_2LiO_4 Mischkristalle bilden bis zu einem zwischen den Mischungen I und III liegenden Verhältnisse.

Die isodimorphen Stoffe Mg_2LiO_4 , Ca_2LiO_4 und Fe_2LiO_4 können also nur in der Weise Mischkristalle bilden, daß entweder das stabile Mg_2LiO_4 und Fe_2LiO_4 mit dem labilen Ca_2LiO_4 , oder die labilen Mg_2LiO_4 und Fe_2LiO_4 mit dem stabilen Ca_2LiO_4 zu Mischkristallen zusammentreten. Es liegt also ein nicht genügend klargestellter Fall vor. Demzufolge dürfte eine der Roozeboomschen analoge Darstellung für 3 Komponenten erheblich verwickelter sein. Jedenfalls müßten sich derartige Versuche auf viele Mischungen erstrecken, wobei alle Komponenten gleichmäßig in vielen Verhältnissen miteinander zusammen kommen.

Zusammenfassung und Schluss.

Versuchen wir nun, die hauptsächlich auf der Untersuchung der anorganischen Salze beruhenden Gesetze über Isomorphie auf die dargestellten Mischkristalle zu übertragen, so haben wir es mit einigen Schwierigkeiten zu tun.

In der Diopsid-Hedenbergit Reihe (I) konnte aus den angeführten Gründen Isomorphie der Komponenten angenommen, obwohl diese nicht unbedingt der Definition Retzers entsprechen. Isodimorphie war eben nicht wahrscheinlich, da unzureichend eine kontinuierliche Mischungsreihe ohne Lücke vorlag; es sei denn, daß man annehmen würde, nur eine für sich labile Modifikation des Diopsid silikats, deren sp. g. durch Extrapolation mit cc. 2.8 zu bestimmen wäre,

sei in allen Mischkristallen vorhanden. Dieser Fall stünde einzig unter den isodimorphen Mineralgruppen da, da eine lückenlose Mischungsreihe bei Auftreten von Isodimorphie wohl nicht bekannt ist. Es scheint mir daher besser, mit dieser Konzession an Retgers Definition Trimorphie anzunehmen und das sp. G. gewissermaßen als konstitutive Eigenschaft gelten zu lassen. Auch die Schmelzpunkte sind nicht additiv, d. h. nicht aus den Komponenten berechenbar, doch liegen sie immerhin zwischen den letzteren. Man kann daher umgerungen annehmen, dass die Silikate sich nicht in allen Fällen so verhalten wie andere anorganische Körper.

Diopsid und Enstatit verhalten sich in ihren Mischkristallen analog dem Mg und Fe-Sulfat. Es liegt unzweifelhaft Isodimorphie vor, bei Auftreten einer kleinen Lücke in der Mischungsreihe. Die sp. G. erfüllen, innerhalb der Fehlergrenzen, alle Forderungen wie die der angeführten Sulfatmischkristalle. Hätten wir uns vorher für eine Heteromorphie des Diopsids entschieden, so müssten wir nach dem vorliegenden Fall eine Trimorphie von $MgCaSi_2O_6$ annehmen, u. zw. 2 monokline Modifikationen und eine rhombische. - Auch die Schmelzpunktskurve zeigt 2 unabhängige Äste, wie dies für isodimorphe Mischungen charakteristisch ist. Spricht man sich tatsächlich für die zweifelhafte Trimorphie aus, so würde sich aus der approximativen Extrapolation ergeben, dass die stabile monokline Modifikation von $MgCaSi_2O_6$ den höchsten Schmelzpunkt hat (1325°), dann käme die labile monokline (1275°), dann die labile rhombische ($T = 1270^\circ$). In der ersten Versuchsreihe war ein Wachsen der Größe der Auslöschungsschneife mit dem zunehmenden Eisengehalt der Mischkristalle zu konstatieren. Hier findet ein analoges Ansteigen der Auslöschungsschneife bei den monoklinen Mischkristallen mit dem Magnesia-Gehalte durch

Aufnahme der monoklinen Mg_2LiO_4 -substanz statt. Alle drei Eigenschaften sprechen für den 3. Fall von Retgers, für unzweifelhafte Isodimorphie mit einer kleinen Lücke in der Mischungsreihe.

Mg_2LiO_4 und Fe_2LiO_4 sind unzweifelhaft als isomorph anzusehen, die Komponenten zeigen bei additiven physikalischen Eigenschaften nur beschränkte Mischbarkeit, die Lücke in der Mischungsreihe reicht von ungefähr $6 Mg_2LiO_4 : 34 Fe_2LiO_4$ bis $3 Mg_2LiO_4 : 97 Fe_2LiO_4$, auch mit Rücksicht auf das Auftreten solcher Mischkristalle in der Natur. Schmelzen, die einer innerhalb der 'Lücke' gelegenen Zusammensetzung entsprechen, liefern keine chemisch identen Mischkristalle mehr, was sich aus der Magnetit Ausscheidung bei künstlichen Schmelzen ergibt und durch das Fehlen solcher Mischkristalle in der Natur bekräftigt wird.

Mg_2LiO_4 und Ca_2LiO_4 bilden isodimorphe Mischkristalle; dafür sprechen in erster Linie die sp. G., ferner die sehr wahrscheinliche Dimorphie von Ca_2LiO_4 . Die beiden Modifikationen dieser Substanz dürften wohl monotrop sein, da sich die stabilere Form bei langsamer Abkühlung sicher gebildet hat. Ostwalds Satz, "daß beim Verlassen eines unbeständigen Zustandes ein Körper nicht den beständigen, sondern den zunächst beständigen annimmt", dürfte hier wohl zutreffen. Danach wäre anzunehmen, daß sich bei der Erstarrung ^{zunächst} jedermal die körnige Modifikation gebildet hat, bei langsamer Erstarrung konnte noch in die unter den gegebenen Verhältnissen stabile Modifikation umwandeln, während dies bei rascher Erstarrung nicht möglich war und die zuerst entstandene labile Modifikation erhalten blieb.

Auch die Ergebnisse der letzten Versuchsreihe setzen notwendiger-

werse Dimorphie des $\text{Ca}_2\text{Li}_2\text{O}_4$ voraus; ferner ist auch Dimorphie für $\text{Mg}_2\text{Li}_2\text{O}_4$ und $\text{Fe}_2\text{Li}_2\text{O}_4$ anzunehmen. Die beiden letzten Versuchsreihen zusammen geben ein Beispiel der nicht häufigen Erscheinung, dass Isodimorphie innerhalb desselben Kristallsystems auftritt. Für die Existenz der labilen Modifikation von $\text{Fe}_2\text{Li}_2\text{O}_4$ spricht der Versuch der Mischung 10 $\text{Fe}_2\text{Li}_2\text{O}_4$: 90 $\text{Ca}_2\text{Li}_2\text{O}_4$; die resultierende Kristallform entspricht ganz der des stabilen $\text{Ca}_2\text{Li}_2\text{O}_4$. Die Lücke in der Mischungsreihe dürfte verhältnismäßig groß sein, ^{sie} ist jedoch nicht mit Sicherheit zu bestimmen.

Was die Molekulargewichte der Komponenten anlangt, so zeigt sich nur bei der I. Vers. R., wie daselbst schon bemerkt, eine Übereinstimmung. Bei den Komponenten der Reihe $\text{Mg}_2\text{Li}_2\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{Li}_2\text{O}_4$ zeigt sich jedoch kaum mehr eine Übereinstimmung; es scheint sich aber doch Wuthmanns Satz ¹⁾ zu bestätigen; Mg und Fe stehen allerdings nicht in einer Reihe des periodischen Systems, doch sind ihre Orthosilikate isomorph. Bezüglich der isodimorphen Reihen könnte man vermuten, dass jedesmal zwischen der labilen und stabilen Komponente eine Übereinstimmung im M.V. auftreten würde. In der Tat kommt das labile monokline MgLi_2O_3 dem M.V. des stabilen $\text{MgLaLi}_2\text{O}_6$, mit dem es Mischkristalle bildet, näher als das stabile rhombische MgLi_2O_3 (i. Enstatit). Doch ist in der Reihe der MgLi_2O_3 - $\text{Ca}_2\text{Li}_2\text{O}_4$ Mischkristalle das Umgekehrte der Fall. Zum Vergleiche gebe ich hier die M.V. der Komponenten:

Hedenbergit 70.5,

$\text{MgLaLi}_2\text{O}_6$ monokl. stabil 70.8,

" " labil 78.2,

" rhombisch " 77.6,

MgLi_2O_3 " stabil 61.7,

" monoklin labil 62.9,

¹⁾ Z. f. Krist. 1894. 5544 und L. Doelter, phys. chem. Min.