

Werk

Label: ReviewSingle

Ort: Braunschweig

Jahr: 1906

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021 | LOG_0130

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXI. Jahrg.

29. März 1906.

Nr. 13.

Arthur L. Day und E. T. Allen: Der Isomorphismus und die thermischen Eigenschaften der Feldspate. (Zeitschrift für physikalische Chemie 1905, Bd. 54, S. 1—54.)

Als erstes Kapitel eines weit umfassenden Planes, der das Studium der gesteinsbildenden Mineralien bei höheren Temperaturen zum Gegenstande hat und den in Angriff zu nehmen die reichen Hilfsmittel der Carnegie-Institution gestatten, berichten die Herren Day und Allen über Versuche zur Ermittlung der thermischen Eigenschaften der Feldspate, die nach den neuesten exakten Methoden der physikalischen Technik ausgeführt worden sind. Von den einfachsten Gesteinsbildnern ausgehend, sollten dann Kombinationen derselben untersucht werden und hierdurch Daten zum Verständnis der natürlichen Vorgänge bei der Differenzierung der Gesteine aus dem Magma gewonnen werden. Die nach dieser Richtung bisher von verschiedenen Seiten ausgeführten Arbeiten über Schmelz- und Erstarrungspunkte der verschiedenen Mineralien haben wegen der Mangelhaftigkeit der benutzten Methoden zu übereinstimmenden, allgemein verwertbaren Größen nicht geführt.

Der Weg, den die Verff. zur Lösung ihrer Aufgabe einschlugen, bestand in einem möglichst exakten Verfolgen der Wärmeänderungen einfacher Mineralien innerhalb weiter Temperaturgrenzen, bei denen jede Änderung der Kristallform (Umwandlungen) oder des Zustandes (Schmelzen und Erstarren) sich durch eine mehr oder weniger scharf ausgeprägte Absorption oder Entwicklung von Wärme kenntlich machen mußte. Die Wärmemessungen geschahen mittels Platin-Platinrhodium-Thermoelementen, welche in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt unmittelbar mit dem Normalgasthermometer verglichen waren und deren Fehlersumme weniger als 1° in dem Gebiet zwischen 250° und 1150° betrug. Der zum Schmelzen benutzte Ofen glich im wesentlichen dem in der Reichsanstalt für Schmelzpunktbestimmungen benutzten; die Erwärmung erfolgte mittels einer Spule aus Platiniridiumdraht, welche für eine konstante Temperatur von 1600° etwa 3000 Watt erforderte. Mit dem verwendeten Apparat waren die Verff. imstande, nach Belieben über jede Ofentemperatur bis 1600° zu verfügen, sie schnell und mit großer Genauigkeit einzuregulieren und für längere Zeit konstant zu halten.

Für die erste Untersuchung wurde die Reihe der

Natronkalkfeldspate und der Orthoklas gewählt, weil sie die wichtigste Gruppe der gesteinsbildenden Mineralien sind und nach Tschermaks Theorie (mit Ausnahme des Orthoklas) bloß isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit sind. Die ersten Messungen mit natürlichem Orthoklas ergaben jedoch keine thermischen Erscheinungen, obwohl das kristallinische Pulver von 600° bis über 1400° , bis zur Umwandlung in eine zähflüssige Masse erhitzt wurde; auch die Abkühlung verlief erfolglos, die Glasmasse erstarrte ohne wieder zu kristallisieren und ohne Spur von thermischer Erscheinung. Zu ähnlichen negativen Ergebnissen führten die Messungen an einer Anzahl von natürlichen Albitproben, so daß die Verfasser sich zunächst dem Studium eines viel einfacheren Körpers zuwenden mußten.

Der zur vorläufigen Untersuchung gewählte Stoff war der gewöhnliche, wasserfreie Borax (Natrium-tetraborat), dessen Wahl eine glückliche war, da er Aufschluß gab über das Verhalten der Gläser beim Schmelzen und Erstarren, sowie über die Wärmeerscheinungen bei Stoffen, die eine außerordentliche Unterkühlung aufweisen und schwer auskristallisieren. Das durch Erhitzen reiner Boraxkristalle erhaltene Glas von 2,37 Dichte wurde im elektrischen Ofen bis 800° erhitzt, bei welcher Temperatur es eine dünne Flüssigkeit bildete, und dann langsam wieder abgekühlt; aber sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen war die Temperaturkurve eine ungebrochene, ohne einen bestimmten Schmelz- oder Erstarrungspunkt erkennen zu lassen; der Übergang vom festen Glas in das flüssige Glas war ein stetiger. Als man aber die Masse während des Abkühlens erschütterte, verwandelte sich dieselbe in eine kristallinische Masse von radial faseriger Struktur und 2,28 Dichte, die nun bei 747° einen wohldefinierten Schmelzpunkt zeigte. Die genauere Prüfung der Erstarrungsbedingungen lehrte, daß bei ungestörter Abkühlung die Beschickung zu einem durchsichtigen Glase allmählich erstarrte, daß aber bei Einwirkung von Erschütterungen die Masse sich einige Grade unter den Schmelzpunkt abkühlte, dann zu kristallisieren begann, wobei eine Wärmeentwicklung auftrat. Kristallisation und Wärmeentwicklung konnten durch Erschütterung sowie durch Impfen mit einem kleinen Kristallfragment auch herbeigeführt werden, wenn die Masse 180° , ja selbst wenn sie 250° unter den Schmelzpunkt abgekühlt war. Die Temperatur, bis zu der die Masse

beim Kristallisieren ansteigt, erwies sich bei den verschiedenen Versuchen nicht konstant, auch nicht zum Schmelzpunkt in einer bestimmten Beziehung stehend, und kann daher im allgemeinen nicht als physikalische Konstante angesehen werden; als unterste Temperaturgrenze, bei der Kristallisation und Wärmeentwicklung spurenweise auftraten, erwies sich etwa 490° bis 500° .

Nach diesen Befunden wandten sich die Verff. wieder den Feldspaten zu und wegen der Erfahrungen der ersten Versuche wählten sie künstlich bereitete, chemisch reine Proben. Nach dem Vorgange anderer Mineralogen bereiteten sich die Verff. aus reinen Materialien Albit (Ab) und Anorthit (An) und die folgenden Mischungen beider: $Ab_1 An_5$, $Ab_1 An_2$, $Ab_1 An_1$, $Ab_2 An_1$, $Ab_3 An_1$, $Ab_4 An_1$; alle wurden in völlig oder teilweise kristallinischer Form aus der Schmelze erhalten, mit Ausnahme des Albits, und die Synthesen durch Analysen kontrolliert.

Die Untersuchung des Anorthits, der sich durch seine geringe Viskosität sowie leichtes und schnelles Kristallisieren auszeichnet, bei schnellem Abkühlen ein klares Glas gab und der dem natürlichen Mineral in jeder Hinsicht entsprach, zeigte im kristallinen Zustande eine vollkommen gleichförmige Erhitzungskurve mit Ausnahme einer einzigen Unterbrechung, welche den Schmelzpunkt (1532°) bezeichnete. Erhitzte man Glaspulver, so erhielt man eine starke Wärmeentwicklung bei etwa 700° ; hier trat also Kristallisation ein. Der Feldspat $Ab_1 An_5$ war dem Anorthit in der geringen Viskosität, leichten Kristallisierbarkeit und in der Unterbrechung der Erhitzungskurve beim Schmelzpunkte ähnlich, doch waren diese Kennzeichen weniger stark ausgeprägt; sein Schmelzpunkt lag bei 1500° . Nach der Abkühlung fand man am Boden des Tiegels eine kompakte Kristallmasse und darüber eine durchsichtige Glasmasse; beide Anteile zeigten aber gleiche Zusammensetzung, nur enthielten die Kristalle etwas mehr Eisen. Der Feldspat $Ab_1 An_2$ zeigte noch die gleichen Kennzeichen wie die beiden früheren, aber noch weniger ausgesprochen; seine Zähigkeit war größer, das Schmelzen und Erstarren erfolgte langsamer, die Schmelztemperatur war 1463° .

Mit dem Feldspat $Ab_1 An_1$ trat nun eine Schwierigkeit für die Kristallisation ein, da die Unterkühlung bestehen blieb, bis die ganze Schmelze fest wurde, obschon die Abkühlung langsam erfolgte, eine mechanische Erschütterung einwirkte, oder ein Keim eingeführt wurde; ferner verlief die Kristallisation sehr langsam (für 100 g waren einige Tage erforderlich) und die Kristalle waren immer klein. Für die Feldspate zeigte sich ganz allgemein, daß je dünnflüssiger die Schmelze, desto größer die Kristalle sind. Die Kristallisation des gepulverten, glasigen Materials setzte bei etwa 700° ein; die Schmelztemperatur des kristallinen Feldspats war 1419° . Größere Schwierigkeiten bot der Feldspat $Ab_2 An_1$; er kristallisierte erst vollständig, wenn er fein gepulvert langsam erhitzt und viele Tage lang 100° bis 200° unter-

halb des Schmelzpunktes gehalten wurde; das vollkommen kristallinische Material zeigte einen ziemlich genau bestimmbaren Schmelzpunkt, der im Mittel bei 1367° lag. Bei den folgenden albitreicheren Feldspaten wirkte die Viskosität durch Zurückhalten der Kristallisation immer störender; die Bestimmung der Schmelztemperatur wurde immer schwieriger, weil diese ultraviskosen Materialien nicht bei konstanter Temperatur sondern über ein beträchtliches Temperaturintervall schmolzen. Von $Ab_3 An_1$ gelang es nur mit großer Mühe einiges kristallinisches Material darzustellen, und daraus die unsichere Schmelztemperatur 1340° zu finden. Von $Ab_4 An_1$ konnten jedoch nur sehr wenig Kristalle nach tagelangem Erwärmen erhalten werden; Schmelzpunkt- und Dichtebestimmungen für die Kristalle waren daher unmöglich.

Eingehend werden von den Verff. die Versuche mit dem letzten Gliede der Reihe, dem Albit, beschrieben. Die Bemühungen, reinen Albit künstlich in Kristallen zu erhalten, führten zu keinem Erfolg; die nach verschiedenen Methoden dargestellten Gläser zeigten Zusammensetzung und spezifisches Gewicht des Albits, aber für die Ermittlung der Schmelztemperatur mußten schließlich natürliche Proben von Albit und Orthoklas genommen werden. Aber auch mit diesem Material erhielt man keinen bestimmten, in der Erhitzungskurve sich bemerkbar machenden Schmelzpunkt; die sehr mühsamen Versuche zeigten vielmehr, daß der Schmelzvorgang sich über ein sehr weites Temperaturintervall erstreckte und daher weder an der Temperaturkurve sich auffallend zeigen konnte, noch eine untere oder eine obere Grenze der Schmelztemperatur festzulegen gestattete. Durch sorgfältige Messungen der Temperaturänderungen von Minute zu Minute gelang es den Verff., die über eine Strecke der Erhitzungskurve von 1100° bis zu 1275° sich ausdehnende Wärmeabsorption des schmelzenden Orthoklas durch Vergleichung mit der Kurve einer schmelzenden Glasmasse direkt nachzuweisen. Dieses merkwürdige Verhalten tritt allgemein an Verbindungen zutage, die zu ganz außergewöhnlich zähen, „hyperviskosen“ Flüssigkeiten schmelzen; man hat sich in ihnen kristallinische Stoffe vorzustellen, die weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sich nur äußerst langsam in den amorphen Zustand umwandeln; den Zustand dieser „überhitzten“ Kristalle könnte man sich unter anderen auch als den von flüssigen Kristallen vorstellen.

Die Verff. machen sodann nähere Angaben über die Art, wie sie das spezifische Gewicht der untersuchten Feldspate bestimmt und sich von störenden Einflüssen befreit haben und teilen einiges über das Sintern der erhitzten Mineralpulver mit, um dann in eingehender Diskussion aus den zusammengestellten Ergebnissen einige zulässige Schlüsse abzuleiten. Hier soll aus diesem Abschnitt der Abhandlung nur ein Teil in der Ausführung der Verff. wiedergegeben werden:

„Wenn die Schmelzpunkte in ein System eingetragen werden, in dem sie die Ordinaten sind, während

die prozentuale Zusammensetzung der verschiedenen Feldspate die Abszissen bilden, entdecken wir innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messungen bei diesen Temperaturen eine nahezu lineare Beziehung: der Schmelzpunkt ändert sich sehr nahe proportional mit der Zusammensetzung. Wir haben kein Maximum, kein Minimum, keine Kurvenverzweigung, denn aus jeder Schmelze scheidet sich die feste Phase mit derselben Zusammensetzung, wie die glasige Mutterlauge.“ „Nach diesen Erfahrungen scheint die Beziehung zwischen den Feldspaten eine einfach additive zu sein, in welcher flüssige und feste Phasen von gleicher Zusammensetzung in allen Verhältnissen der Komponenten beständig sind und sich wie eine Reihe von besonderen Feldspaten verhalten. Aber sobald wir sie mit Bezug auf die Lösungsgesetze und die Phasenregel betrachten, kann sie nicht in dieser einfachen Weise betrachtet werden.“ Die sich anschließende umfangreiche Erörterung dieses Verhältnisses muß in der Originalmitteilung nachgelesen werden; bemerkt sei nur, daß zum Schluß die große Rolle der Viskosität betont wird, welche das eigentümliche Verhalten des Albits, namentlich die Verteilung seines Schmelzpunktes über 150° und mehr erklärt.

„Wenn die spezifischen Gewichte, wie die Schmelzpunkte, als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen werden, erscheint der Isomorphismus der Feldspate streng bestätigt. Die Kurve zeigt eine vollkommen stetige Beziehung, welche bis zum Ende zu verfolgen wir durch die erfolgreiche Herstellung chemisch reinen Albits in den Stand gesetzt waren. Der Genauigkeitsgrad ist überall ebenfalls außerordentlich hoch auf Grund der chemischen Reinheit aller Präparate und der konsequenten Anstrengung zur Erreichung vollständiger Kristallisation, auch bei den viskosen Feldspaten.“ „Die spezifischen Gewichte der Gläser wurden ebenfalls aufgetragen, um die Divergenz gegen die Linie der Kristalle nach dem Albitende der Reihe hin zu zeigen, d. h. mit wachsendem Prozentgehalt an Albit vermindert sich die Dichte des Glases mehr als diejenige der Kristalle.“ Die Schmelzpunkte und spezifischen Gewichte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Feldspate:						
An	Ab ₁ An ₂	Ab ₁ An ₂	Ab ₁ An ₁	Ab ₂ An ₁	Ab ₃ A ₁	Ab
Schmelztemperatur:						
1532°	1500°	1463°	1419°	1367°	1340°	—
Spezifisches Gewicht der Kristalle:						
2,764	2,734	2,710	2,680	2,66	2,649	2,6
Spezifisches Gewicht der Gläser:						
2,700	2,648	2,590	2,533	2,486	2,458	2,382

„In der Schmelze von Albit und Orthoklas haben wir anscheinend greifbare Gewißheit einer Erscheinung, welche sowohl in Physik wie in Mineralogie ungewöhnlich ist. Mikroskopische Kristalle einer homogenen Verbindung, langsam erhitzt, zeigten sich 200 und mehr Grad über dem Punkte, bei dem Schmelzung begann, noch beständig, wobei die amorphe Schmelze von derselben Ordnung der Viskosität blieb, wie die Härte der Kristalle war. Durch sorgfältige

Beobachtung wurden auch Kurven erhalten, welche zeigten, daß die absorbierte Schmelzwärme über dieses Intervall verteilt war.

Vom experimentellen Standpunkte aus kann man schwerlich von einem Stoffe dieser Art sagen, er habe einen Schmelzpunkt, sondern er geht aus dem kristallinen in den amorphen Zustand über bei Temperaturen, welche durch bloßes Ändern des Erhitzungsverhältnisses beträchtlich verändert werden können. In mäßigen Beschickungen von Albit oder Orthoklas bei Atmosphärendruck begann das Schmelzen so niedrig, daß es nicht möglich war, auch nur annähernd eine niedrigste Temperatur für den Anfang der Zustandsänderung festzulegen. Per definitionem ist diese Minimaltemperatur, oberhalb welcher (für einen gegebenen Druck) die Schmelzung sich mehr oder weniger rasch fortsetzen wird, je nach den Bedingungen der „Schmelzpunkt“, gleichgültig, ob er festgelegt werden kann, oder nicht, soweit es das Gleichgewicht des Systems angeht; die Kristalle, welche bei höheren Temperaturen weiter existieren, scheinen eine metastabile Phase zu bilden, vielleicht vergleichbar der eines kristallinen festen Stoffes, wenn er über die Umwandlungstemperatur ohne unmittelbare Änderung der Kristallform erhitzt wird. Es ist auch wohl möglich, daß die Masse flüssig ist, sobald sie über den Schmelzpunkt erhitzt ist, daß aber die Desorientierung der Molekeln durch die Viskosität verzögert wird. Diese metastabile Stufe kann sich bei Albit und Anorthit (Orthoklas? Ref.) leicht über 200° ausdehnen und würde in dem niedrigeren Teile dieses Gebietes tagelang fortbestehen.

Wir fanden auch, daß viskose und schlecht leitende Schmelzen, welche nur nach beträchtlicher Unterkühlung erstarren, keinen konstanten Erstarrungspunkt ergaben. Der Erstarrungspunkt darf daher nicht ohne große Vorsicht als physikalische Konstante benutzt werden; er hat keine Beziehung zum Schmelzpunkt, es sei denn, daß sich Gleichgewicht herstellt, ehe die Erstarrung vollständig ist — eine Bedingung, welche nur selten statthat und in viskosen Mineralschmelzen oft nicht hervorgerufen werden kann. Darauf wird mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der Erniedrigung des Erstarrungspunktes beim Studium der Lösungen und der Möglichkeit, die Methode der Gefrierpunktniedrigung auf Minerallösungen anzuwenden — wozu schon Vogt geraten hat — die Aufmerksamkeit gerichtet.

Gelegentlich der experimentellen Arbeiten mit den Feldspaten konnten wir die Tatsache feststellen, daß es bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten keine Dichteunterschiede bei den Feldspatgläsern gibt, die größer sind als unsere Beobachtungsfehler ($\pm 0,001$); ferner, daß gepulverte kristallinische Feldspate, die von Einschlüssen und Glas frei sind, auch wenn sie sehr fein sind, nicht eher sintern, als das Schmelzen beginnt; gepulverte Gläser gleicher Zusammensetzung sintern leicht bei relativ niedrigen Temperaturen (700°—900°), was in erster Linie von der Feinheit des Pulvers abhängt; ferner, daß