Isomorphismus der Calcium- und Manganbisilicate.¹

Von

A. S. GINSBERG.²

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

Zur Fortsetzung der von mir noch im vorigen Jahre auf Anregung des Herrn Prof. F. LEVINSON-LESSING begonnenen Arbeit³ über die Vorgänge bei der Krystallisation der Silicatmagmen im Zusammenhang mit der Struktur der erstarrten Schmelzen wählte ich das Studium des Rhodonit-Wollastonitsystemes. Diese Wahl ist einerseits durch das grofse praktische Interesse bedingt, das das Schmelzdiagramm des betreffenden Paares der Metallurgie bieten kann, weil die Ca- und Mn-Bisilicate als Bestandteile der backigen Schlacken vorkommen; andererseits hat dieses Paar, wie wir weiter sehen werden, auch theoretische Bedeutung, nämlich zur Klärung der Frage über die gegenseitigen Beziehungen von Ca zu den anderen zweiwertigen Elementen im Zusammenhang mit den Isomorphieerscheinungen.

Wie ich schon in meiner Abhandlung über die Schmelzen der Calcium-Magnesiumsilicate erwähnte, lenkte in der letzten Zeit die Entwicklung der Technik der hohen Temperaturen die Aufmerksamkeit einer ganzen Reihe von Forschern wie VOGT, DOELTER, TAMMANN, LEVINSON-LESSING, ALLEN, DAY u. a. auf das Studium der Schmelzerscheinungen bei den Silicaten, um durch Laboriumsexperimente die Bedingungen der Bildung der vulkanischen Gesteinsarten zu untersuchen; es ist zwar schon eine ziemlich reiche Literatur über die betreffende Frage geschaffen worden, aber dank den

¹ A. S. GINSBERG, Versuche über das Schmelzen der Calcium- und Magnesiumsilicate und -sulfate. *Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst.* 1906/7, VI.

² Aus den *Ber. d. St. Petersburger Polytechn. Institutes* 9 (1908), 15 ins Deutsche übertragen von J. PINSKER.

³ Der K. St. Petersburger Naturforscher-Gesellschaft vorgelegt in der Sitzung vom 10. November 1907.

Schwierigkeiten, mit denen die Untersuchungen der Silicatschmelzen verknüpft sind, dank der hohen Schmelztemperatur, der geringen Krystallisationsfähigkeit, der großen Zähigkeit der flüssigen Magmen und den Unterkühlungserscheinungen, ferner wegen des geringen Tatsachenmaterials, werden die Schlusfolgerungen der einen nicht selten durch die Angaben der andern widerlegt. Während z. B. VOGT sämtliche Gesetze der physikalischen Chemie wie auch die Phasenlehre ohne Ausnahme auf die Krystallisationserscheinungen bei den Silicatmengen anwendet, hält es DOELTER für unmöglich, das Gesetz von RAOULT über die molekulare Schmelzpunktniedrigung beim Zusatz einer zweiten Komponente zu benutzen, indem er die Abhängigkeit der Reihenfolge der Mineralausscheidung in einem System aus zwei Silicatkomponenten von dem Verhältnis zwischen der prozentischen Zusammensetzung der Schmelze und derjenigen des Eutektikums leugnet.¹

Meine vorige Arbeit über die Schmelzen $\text{CaSiO}_3 + \text{MgSiO}_3$ ² scheint die Anschauung von VOGT zu bestätigen, da sich auf den Abkühlungskurven eutektische Haltepunkte beobachten ließen. Das Schmelzdiagramm des betrachteten Paares Rhodonit-Wollastonit gehört vollständig dem Typus 3 an, der von ROOZEBOOM für feste Lösungen festgestellt worden ist. Die von mir bei den Silicaten beobachteten Fälle von Bildung eines Eutektikums und fester Lösungen veranlassen mich der Ansicht von VOGT beizutreten, daß die Silicate allen Gesetzen der physikalischen Chemie gehorchen, die für Schmelzen von Metallen und anderen Salzen gelten.

Zur Messung der Schmelztemperaturen bei meinen Versuchen bediente ich mich des selbstregistrierenden Pyrometers von Prof. N. S. KURNAKOW,³ welches eine automatische Aufnahme der Kurve des thermischen Prozesses ermöglicht, und zwar durch Reflexion eines Lichtstrahles von dem Spiegel des DEPREZ-D'ARSONVALSchen Galvanometers auf ein lichtempfindliches Bromsilberpapier, das auf eine durch ein Uhrwerk bewegte Trommel aufgewickelt ist. Jede Änderung im Verlaufe eines Prozesses, welche von einem Wärmeeffekt begleitet wird, wie z. B. der Übergang von einer Phase in

¹ C. DOELTER, *Physik. Chem. Mineral.* 1905, 127.

² A. S. GINSBERG, Versuche über das Schmelzen von Calcium-Magnesium-silicaten und -sulfaten, *Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst.* 6 (1906).

³ KURNAKOW, Eine neue Form eines Registrierpyrometers, *Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst.* 1 (1904).

eine andere usw. äufsert sich sofort in der Gestalt der auf dem lichtempfindlichen Papier gezeichneten Kurve.

Ein Platin-Rhodium-Thermoelement wurde so angeordnet, daß eine Lötstelle sich in einem Raum, gefüllt mit den Dämpfen des in einem besonders konstruierten Apparate siedenden Wassers befand; die zweite Lötstelle tauchte in die zu untersuchende Substanz.

Vor Beginn jeder Untersuchung wurde das Pyrometer graduirt; zu diesem Zwecke wurden auf das lichtempfindliche Papier des Registrierapparates Vergleichslinien aufgetragen; als solche dienten die Abkühlungskurven von Ag (Schmelztemperatur 962°) und Ni (Schmelztemperatur 1484°). Die Empfindlichkeit des Apparates wurde durch Einschaltung eines Ergänzungswiderstandes so reguliert, daß 1 mm der Skala 3.23° C entsprach. Nach dem Auftragen der Vergleichslinien wurden die Abkühlungskurven der zu untersuchenden Silicate aufgenommen.

Als Material zur Herstellung der Silicate dienten die reinsten Präparate CaCO_3 , Mn_2O_3 und SiO_2 von KAHLBAUM; SiO_2 enthielt etwa 0.5% Beimengungen, vorwiegend Fe. Zur Darstellung des Rhodonits hatte ich zuerst die Absicht, das käufliche wasserhaltige MnCO_3 zu benutzen; allein beim Glühen tritt schon bei 100° Zersetzung und Oxydation ein, so daß ein Präparat von wechselnder Zusammensetzung erhalten wurde, deshalb mußte ich anstatt des Carbonats das reine Manganoxyd anwenden.

Der Schmelzprozeß wurde im elektrischen Ofen ausgeführt; als Leiter diente Kryptol. Die in solchen Öfen erreichbare Temperatur beträgt bis $1600\text{--}1700^{\circ}$ C. Die Öfen selbst lassen wir in unserem Laboratorium aus einem Gemische von Ton und Chamotte herstellen, das fest geformt und während einiger Tage getrocknet wird. Voriges Jahr ist es mir nicht gelungen, die Silicateschmelzen in Kryptolöfen auszuführen, da die Platintiegel, die sich im Ofen befanden, schnell verkohlten und zerfielen; das Schmelzen in Sand oder Magnesia, auch in Graphittiegeln, wie dies bei Metallschmelzen geschieht, war nicht ratsam, da die zu untersuchenden Silicate starke Basen, wie auch Säure enthalten, welche die Tiegelwände zerfressen. Aus diesem Grunde mußte die Schmelze in großen Fletscheröfen vorgenommen werden, wo die Luft mit Hilfe eines Ventilators eingeblasen wurde. Bei diesem Schmelzverfahren stieß ich auf die Unbequemlichkeit des Regulierens des Erstarrungsprozesses, da die Abkühlung außerordentlich rasch erfolgte; außerdem waren alle Manipulationen an

diesen Ofen sehr erschwert, da aus den Ofen Flammen hervor schlugen, an denen man sich leicht verbrannte.

Aus diesem Grunde bin ich wieder auf den Gedanken gekommen, elektrische Öfen zu benutzen, wobei ich das Schmelzen in einem Kohlenzylinder auszuführen versuchte, der aus aschenfreier für Bogenlampen gebräuchlicher Prefskohle gebohrt wurde. Der Versuch ist vollständig gelungen. Die einzige Schwierigkeit, die sich dabei herausstellte, war die Unmöglichkeit der Benutzung eines unbedeckten Thermoelementes, das schnell verkohlte und brüchig wurde. Das Isolieren des Thermoelementes mittels Sand- oder Porzellanröhren, wie dies bei den Metallschmelzen gelingt, ist unmöglich, weil solche Röhren von den Silicaten rasch zerfressen werden. Im Laboratorium von Prof. TAMMANN pflegte man beim Arbeiten mit Silicaten die Porzellanröhrchen mit einer 2 mm dicken Schicht aus Graphit und Pech zu bedecken;¹ beim Arbeiten aber mit Rhodonit erwies sich auch diese Schutzvorrichtung als ungenügend, und die Röhrchen wurden doch zerfressen; daher mußte STEIN,¹ der bei Prof. TAMMANN sich mit den Bestimmungen der Schmelztemperaturen beschäftigte, die Benutzung des LE CHATELIER schen Pyrometers aufgeben und das Lichtpyrometer von WANNER anwenden. In unserem Laboratorium ist diese Schwierigkeit beseitigt worden, nachdem S. F. ŽEMCZUŽNY vorgeschlagen hat, die Porzellanröhrchen mit einer Pt-Schicht zu bedecken; zu diesem Zwecke wurden dieselben in eine alkoholische PtCl_4 -Lösung eingetaucht und nachher geglüht; ein solches platinirtes Röhrchen hält einige Stunden aus, bis das Platin zu verkohlen und abzubröckeln anfängt.

Für jeden Versuch wurden 60—100 g Substanz angewandt. Das Schmelzen, besonders der manganreichen Legierungen, muß mit großer Vorsicht vorgenommen werden, um Überhitzung zu vermeiden; andernfalls findet durch den Kohlenstoff des Tiegels eine erhebliche Reduktion des Mangans aus der Schmelze statt, was durch das Auftreten von hellbraunen Dämpfen des Mangans wahrzunehmen ist; auf dem Boden des Tiegels blieb ein Metallregulus. Daher mußte nach jedem Versuche eine Kontrollanalyse gemacht werden, wobei ein Überschufs von SiO_2 gefunden wurde gegenüber der Zusammensetzung, die dem Bisilicat entspricht, was auf eine gewisse Reduktion zu Mangan sogar beim vorsichtigen Arbeiten hinweist. Als Beispiel will ich die Analysen der Schmelzen mit dem Mittel-

¹ Z. anorg. Chem. 55 (1907), 163.

wert des SiO_2 -Überschusses auch in dem ungünstigsten Falle anführen. Nach sechs Umschmelzungen wurde eine Schmelze erhalten von der Zusammensetzung:

SiO_2	=	50.4
CaO	=	29.1
MnO	=	20.6
Fe_2O_3	=	0.3
		<hr/>
Summe	=	100.4

Auf das Bisilicat von Ca und Mn umgerechnet, beträgt der Überschufs von SiO_2 1.5%; diese Zahl wiederholte sich im Mittel auch bei den anderen Analysen. Der Maximalüberschufs von SiO_2 wurde nach fünf Umschmelzungen bei einer Legierung von folgender Zusammensetzung gefunden:

SiO_2	=	49.5
MnO	=	33.4
CaO	=	16.3
Fe_2O_3	=	0.3
		<hr/>
Summe	=	99.5

Nach Umrechnung auf das Bisilicat von Ca und Mn beträgt der Überschufs von SiO_2 3.1%.

Um zu sehen, inwiefern die Schmelztemperatur durch einen geringen Überschufs von SiO_2 beeinflusst wird, habe ich neben der Abkühlungskurve des reinen MnSiO_3 auch die Abkühlungskurve einer Schmelze von der Zusammensetzung 45 MnO .55 SiO_2 beigefügt; wie aus den Kurven (a) und (b) Fig. 2 zu ersehen ist, erzeugte der Überschufs eine sehr geringe Erniedrigung der Schmelztemperatur des reinen Rhodonits.

Die Resultate der Beobachtungen der Schmelztemperaturen im System Rhodonit-Wollastonit sind in Tabelle 1 wiedergegeben, auf Grund deren das Diagramm Fig. 1 Kurve A konstruiert ist.

(S. Tabelle 1, S. 351.)

Bei der Betrachtung des Schmelzdiagrammes will ich vor allem auf die äußersten Glieder — Wollastonit und Rhodonit — näher eingehen. Wie ich bereits in meiner Abhandlung über $\text{CaSiO}_3 + \text{MgSiO}_3$ -Schmelzen mitgeteilt habe, wurde die Schmelztemperatur des Wollastonits von mir bedeutend höher gefunden als die von VOGT und DOELTER angegebenen; ich habe nämlich 1512° anstatt 1250° gefunden, was mit den Angaben der Amerikaner ALLEN und

Tabelle 1. Schmelztemperaturen von MnSiO_3 + CaSiO_3 .

Zusammensetzung		Temperatur der Krystallisation	
Molekularprocente		Beginn der Krystallisation	Vollständiger Übergang in die feste Phase
CaSiO_3	MnSiO_3		
100	0	1512.0	1512
88.8	11.2	1467.5	—
78.0	22.0	1410.0	—
67.4	32.6	1373.0	1303
57.0	43.0	1343.0	1272
51.9	48.1	1319	—
43.9	56.1	1285	—
37.5	62.5	1259	—
27.5	72.5	1232	—
22.9	77.1	1208	—
12.8	87.2	1184	1184
8.2	91.8	1198	—
0	100	1218	1218

WHITE vollkommen übereinstimmt. Neuerdings hat STEIN¹ im Laboratorium von Prof. TAMMANN die Schmelztemperatur des CaSiO_3 auch zu 1512° ermittelt.

Über die Schmelztemperatur des reinen Rhodonits liegen wenig Literaturangaben vor. VOGT gibt 1180° an, aber sein Präparat war unrein, da es 6.4% CaO und 2.0% (Mg, Fe)O enthielt. STEIN¹ gibt nur an, daß MnSiO_3 (Rhodonit) zwischen 1470—1500° dünnflüssig wird. Den Schmelzpunkt hat er nicht bestimmt. Ich fand den Schmelzpunkt zu 1218°.

Bei den zwischenliegenden Schmelzen beobachten wir, daß bei Zugabe von Mangansilicat zu Wollastonit die Schmelztemperatur rasch sinkt und ein Minimum bei der Temperatur 1180° erreicht, die einem Gehalt von 12.8 Molekularprozenten CaSiO_3 entspricht; daraufhin steigt die Schmelzkurve wieder an und gelangt bis zum reinen Rhodonit. Sämtliche Abkühlungskurven der einzelnen Gemische haben je einen Haltepunkt, oder richtiger, ein Intervall, an dessen Grenzen die Erstarrung erfolgt (Fig. 3) mit Ausnahme derjenigen Fälle, wo eine Unterkühlung eintritt; dann erstarrt die ganze Schmelze auf einmal infolge der im Erstarrungsmoment plötzlich freiwerdenden Wärme (Fig. 2).

¹ G. STEIN, Über die Darstellung einiger Silicate, *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 163—165.

Das Fehlen sekundärer Haltepunkte, die Änderung der Lage der primären Haltepunkte und das Erstarrungsintervall veranlassen

Fig. 1.

uns anzunehmen, daß hier der Fall der Bildung einer festen Lösung mit einem Minimum vorliegt, die zum ROOZEBOOMschen Typus 3 gehört.

Es ist interessant hervorzuheben, daß das im Lehrbuch der allgemeinen Metallurgie von Prof. L. BABU¹ angeführte Diagramm,

Fig. 2.

welches auf Grund der Untersuchungen von AKERMANN über den Einfluß des Ersatzes von Kalk durch Manganoxyd im Calciumbisilicat auf die latenten Schmelzwärmen konstruiert ist, eine Kurve darstellt, die meinem Schmelzdiagramm $\text{CaSiO}_3 + \text{MnSiO}_3$ sehr nahe kommt; nur ist dort das Minimum um einige Prozente nach der Seite des Calciums verschoben.

Auf Grund des Schmelzdiagrammes sehen wir also, daß Wollastonit und Rhodonit eine ununterbrochene Reihe darstellen, die isomorphen oder morphotropen Körper eigen ist. Bekanntlich kommt auch in der Natur ein Mineral Bustamit $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{SiO}_3$ vor, das

¹ L. BABU, *Traité théorique et pratique de Metallurgie général*, t. 1, p. 507, 1904.

seiner Zusammensetzung nach ein isomorphes Gemisch von Wollastonit und Rhodonit darstellt. Dieses Mineral kommt ziemlich selten vor, hauptsächlich in Mexiko; es besitzt eine strahlig-stengelige Struktur und ist von blafsgrüner oder rosagrauer Farbe. Die von mir erhaltenen Probeschmelzen zeigen sich bei näherer Betrachtung ihrer Eigenschaften nach vollkommen ähnlich dem

Fig. 3.

Bustamit, indem sie auf dem ganzen Gebiete von Rhodonit bis zum Wollastonit eine strahlige Struktur und den Farbenübergang von rosaviolett des reinen Rhodonits über graurosa Nuancen und hellgrün bis zur weissen Farbe des Wollastonits aufweisen (das von mir erhaltene Wollastonitpräparat ist von grauer Farbe infolge der Verunreinigung mit der Kohle des Kohlenzylinders, der zum Schmelzen diente).

Die optischen Untersuchungen zeigen vor allem, dafs die Schiffe sämtlicher Schmelzen im durchfallenden Licht das Bild vollkommen krystallinischer Ausbildung geben. Die optische Untersuchung des

reinen Wollastonits und Rhodonits liefern Resultate, die für solche Verbindungen charakteristisch sind. So zeigt der pseudohexagonale Wollastonit gerade Auslöschung. Im konvergenten Lichte läßt sich die Interferenzfigur einachsiger Krystalle beobachten; für den Rhodonit erscheint als besonders charakteristisch seine Spaltbarkeit unter einem Winkel von 87° nach einem Prisma, was allgemein der Pyroxengruppe eigen ist; im konvergenten Lichte ist die Figur zweiachsiger Krystalle sichtbar. Bei den intermediären Gemischen finden wir überall einförmige strahlige einem und demselben Minerale angehörende Aggregate, die mittlere Polarisationsfarben mit gerader Auslöschung oder jedenfalls mit einem geringen Auslöschungswinkel aufweisen. Es ist uns nicht gelungen, denselben genau zu bestimmen wegen der Unvollkommenheit der krystallinischen Ausbildung dieser strahligen Aggregate.

Da alle diese Schlitze längs einer Faser nach der geraden Auslöschung hergestellt waren, so ist es nicht ausgeschlossen, daß im Schlitze Schnitte parallel dem Orthopinakoid vorkamen, und die Krystalle dem monoklinen Systeme angehören.

Es ist interessant hervorzuheben, daß auf einem dem Rhodonit ähnlichen Schlitze ein Krystall mit Zonenstruktur ermittelt wurde, welche den Mischkrystallen oft zukommt.

Auf Grund der makro- und mikroskopischen Analyse im Zusammenhang mit dem Schmelzdiagramm hat man wohl anzunehmen, daß Rhodonit mit Wollastonit isomorph ist. Da aber Rhodonit triklin ist, so muß hier zur Erklärung des Isomorphismus der Fall des Kryptoisodimorphismus angenommen werden. Diese Annahme ist durchaus zulässig, da fast alle Glieder der Pyroxengruppe von einfacher Zusammensetzung wie z. B. Enstatit, Wollastonit u. a. polymorph sind; so ist Magnesiumbisilicat, wie die Arbeiten von ALLEN, WRIGHT und CLEMENT¹ zeigen, sogar tetramorph. Wollastonit aber, der aus den Schmelzen in hexagonalen Formen auskrystallisiert und als solche von VOGT² angesprochen wurde, ist in Wirklichkeit — wie schon BOURGEOIS³ angenommen hat — nach den Beobachtungen des Amerikaners WRIGHT⁴ über die von ALLEN

¹ E. ALLEN, F. WRIGHT and J. CLEMENT, A case of tetramorphism., *Amer. Journ. Sci.* 22 (1906), 437.

² VOGT, Mineralbildung in Schmelzmassen, 1892, S. 57—59.

³ P. N. TSCHIRWINSKY, Künstliche Mineraldarstellung, S. 321.

⁴ E. ALLEN and W. WHITE, On Wollastonite and pseudowollastonite, *Amer. Journ. Sc.* 21 (1906), 106.

erhaltenen künstlichen Präparate monoklin mit einem Auslöschungswinkel von 2° . Der von GORGEU¹ künstlich dargestellte Rhodonit, wurde von ihm auch als monoklin bestimmt.

Schließlich können alle von mir erhaltenen Bustamitproben auch als monoklin betrachtet werden. Wenn also die Möglichkeit der Existenz einer monoklinen polymorphen Modifikation des Rhodonits zugegeben wird, so wird es leicht, die Bildung der isomorphen Reihe Wollastonit-Rhodonit zu erklären.

Gegen ihren Isomorphismus wäre noch einzuwenden, daß das Schmelzdiagramm nicht im Einklang stehe mit der von RETGERS für isomorphe Gemische aufgestellten Regel, daß alle physikalischen Eigenschaften additiv sind, eine Regel, die später von KÜSTER durch einige Beispiele von Schmelzdiagrammen, welche fast einer Geraden entsprachen, bestätigt worden ist. Aber die Irrtümlichkeit der KÜSTERschen Behauptung wurde von ROOZEBOOM theoretisch und von REINDERS experimentell auf Grund der Schmelzkurven, die ein Minimum für beide isomorphe Modifikationen des Jod- und Bromsilbers besitzen, nachgewiesen.²

Indem ich die Frage über den Isomorphismus von $\text{CaSiO}_3 + \text{MnSiO}_3$ durch das Schmelzdiagramm als festgestellt betrachte (in folgendem werden wir sehen, daß sie auch durch die anderen physikalischen Eigenschaften bestätigt wird), will ich auf eine gewisse Besonderheit dieser Tatsache hinweisen.

Allerdings stellt ARZRUNI in seiner „Physikalischen Chemie der Krystalle“ in der zweiten Reihe der isomorphen Elemente Ca^3 neben Mg, Fe, Mn; allein bei den weiteren, von ihm angeführten Beispielen, mit Ausnahme der Kalkspatreihe, die wir vorläufig nicht berücksichtigen wollen, ist Ca nirgends — außer in seiner Untergruppe Ca, Pb, Ba Sr — neben den anderen zweiwertigen Elementen zu finden. In der Tat führt er an: die Chloroplatinatreihe:

¹ P. N. TSCHIRWINSKY, l. c. S. 342.

² P. GROTH, Einleitung in die chem. Krystallographie, S. 64, 1904.

³ ARZRUNI, Physikalische Chemie d. Krystalle (1893), S. 101.

die Reihe der Kieselfluorwasserstoffsalze:

die Reihe der schwefelsauren Doppelsalze von Ammonium und irgend einem zweiwertigen Metalle:

Aus allen diesen Beispielen ist zu ersehen, daß Ca nirgends neben den anderen zweiwertigen Metallen vorkommt.

Dasselbe sehen wir in der Alaun,¹ Epsomit- und Eisenvitriolgruppe.² Schließlich ist dies auch durch eine von S. GLINKA in der Zeitschrift „Zement“ erschienene Abhandlung über die Krystalle des Calciumoxydhydrats aus Romanzement bestätigt; in dieser Arbeit spricht GLINKA auf Grund der Winkelmessungen der Krystalle des Calciumoxydhydrats die Meinung aus, daß, trotzdem diese Krystalle, ähnlich dem Brucit, dem hexagonalen System derselben Symmetrieklasse angehören, jedoch keine Rede sein³ kann von deren Isomorphismus.

Was die Kalkspatgruppe anbetrifft, so muß aus dieser, wie RETGERS⁴ zeigte, das CaCO_3 ausgeschieden werden, da es sich von den übrigen Gliedern dieser Reihe durch seine Form und Symmetrie, die auf den Ätzfiguren wahrzunehmen ist, völlig unterscheidet. Dazu bildet es Doppelsalze — Dolomit, Ankerit und Manganokalzit, was aus den spezifischen Gewichten zu schließen ist.

¹ G. LEBEDEF, Lehrbuch der Mineralogie, S. 565.

² G. LEBEDEF, Ebend. S. 568.

³ S. GLINKA, Krystalle des Calciumoxydhydrats, *Zement* 1904, 41.

⁴ R. BRAUNS, Chemische Mineralogie 1896, S. 209.

(Dolomit hat das spezifische Gewicht 2.872, wäre er ein Glied der isomorphen Reihe $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, so müßte sein spezifisches Gewicht 2.843 betragen) Doppelsalze aber sind nie mit einer ihrer Komponenten isomorph. Die Möglichkeit der Existenz solcher Minerale wie Braunspat $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{CO}_3$, läßt sich wohl dadurch erklären, daß hier der Fall von Isomorphismus der Doppelsalze Dolomit, Ankerit und anderer vorliegt.

Für die Minerale schmelzflüssigen Ursprunges, speziell für die Silicate, sind dagegen in der Mineralogie Formeln angeführt, worin $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}$ isomorph erscheinen, wie z. B. die Granate $3\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, wo $\text{R} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ist; ferner die Pyroxen- und Amphibolgruppe, wie z. B. Bustamit — $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{SiO}_3$; Fowlerit — $(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Zn})\text{SiO}_3$; Richterit — $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{K}_2, \text{Na}_2)\text{SiO}_3$; Trimmerit — $(\text{Mn}, \text{Ca})_2 \cdot \text{SiO}_4 \cdot \text{BeSiO}_4$ und andere.

Aus diesen Beispielen, wie auch aus dem von mir untersuchten $\text{CaSiO}_3 - \text{MnSiO}_3$ -Paare geht deutlich hervor, daß die Fähigkeit der Elemente, isomorphe Bildungen zu geben, verschieden ist, je nachdem wir die Stoffe aus Lösungen oder glühendflüssiger Masse erhalten. Diese Tatsache ist bereits in den Arbeiten von Professor N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMCZUZY über die Schmelzen von K- und Na-Salzen angedeutet worden. Wie bekannt, scheiden sich aus Lösungen die K- und Na-Salze einzeln aus, ohne miteinander isomorphe Mischung zu bilden. So zeigte z. B. KRICKMEYER,¹ daß aus Gemischen wässriger Lösungen von NaCl und KCl zwischen 15 und 95° vollkommen reine Chlornatriumkrystalle auskrystallisieren; dasselbe läßt sich auch bei den anderen Kalium- und Natriumsalzen ($\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{KBr} + \text{NaBr}$, Feldspate) beobachten.

Andererseits hat LE CHATELIER für die Gemische $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ auf dem Schmelzdiagramm eine kontinuierliche Kurve erhalten, die für feste Lösungen charakteristisch ist. Die Arbeiten von Prof. N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMCZUZY über $\text{NaCl} + \text{KCl}$, $\text{NaBr} + \text{KBr}$, $\text{NaJ} + \text{KJ}$ ² und über $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ³ zeigten, daß auch in diesem Falle Schmelzkurven sich erhalten lassen, die für feste Lösungen mit vollkommen isomorpher Mischung charakteristisch sind. Es ist interessant festzustellen, daß feste Lösungen aus $\text{KCl} + \text{NaCl}$ schon bei 400° zer-

¹ KRICKMEYER, *Zeitschr. phys. Chem.* **21** (1896), 53.

² *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **38** (1906), 49.

³ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **39** (1907), 123.

fallen, während die festen Lösungen $\text{NaJ} + \text{KJ}$, $\text{NaBr} + \text{KBr}$ erst nach einigen Monaten bei Zimmertemperatur vollständig zerfallen.

„Aus diesen Tatsachen folgt“, sagt Prof. KURNAKOW, „daß für die K- und Na-Verbindung die Fähigkeit, beim Auskrystallisieren aus geschmolzenen Massen isomorphe Gemische zu bilden, eine allgemeine Eigenschaft ist. Die hierbei gebildeten festen Lösungen zerfallen bei niedriger Temperatur. Verschiedene Stadien solchen Zerfalles stellt in der Natur das Mineral Perthit dar, das aus einem Gemische von Albit- und Mikroklinlamellen besteht.“¹

Diese Art Erscheinungen liegen wahrscheinlich auch bei dem Isomorphismus des Calciums und Mangan vor.

Von den anderen physikalischen Eigenschaften will ich auf das spezifische Gewicht eingehen. Die Versuchsergebnisse auf Grund derer die Kurve der spezifischen Gewichte konstruiert ist (Fig. 1, Kurve B), sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Das spezifische Gewicht des Wollastonit habe ich zu 2.819 gefunden; WEINSCHENK² gibt für den natürlichen Wollastonit den Wert 2.85; ALLEN³ für den künstlichen — 2.91, STEIN⁴ — 2.92. Für den künstlichen Rhodonit erhielt ich 3.35, für den natürlichen ist in den Tabellen von MICHEL LÉVY⁵ der Wert 3.4—3.6 angegeben.

Tabelle 2. Spezifische Gewichte der $\text{MnSiO}_3 + \text{CaSiO}_3$ -Schmelzen.

Zusammensetzung		Spezifisches Gewicht	
Gewichtsprozente			
CaSiO ₃	MnSiO ₃	Gefunden	Berechnet
100	0	2.919	2.919
85	15	2.992	2.985
60	40	3.080	3.092
40	60	3.180	3.178
30	70	3.219	3.221
15	85	3.302	3.286
10	90	3.313	3.307
0	0	3.350	3.350

Bei den intermediären Gemischen finden wir, daß ihre spezifischen Gewichte sich proportional der Änderung ihrer prozentischen

¹ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **38** (1906), 63.

² E. WEINSCHENK, Die Gesteinbildung d. Mineral., Tab. 11.

³ E. ALLEN and W. WHITE, *Amer. Journ. Sci.* **21**, 103.

⁴ O. STEIN, *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 165.

⁵ MICHEL LÉVY, Tableaux des minéraux des roches, 1889.

Zusammensetzung ändern, sie genügen also vollkommen den Forderungen von RETGERS für isomorphe Gemische.

Die Bestimmung der spezifischen Gewichte wurde mit Hilfe der WESTPHALschen Wage ausgeführt durch Eintauchen in Methylenjodid, bis die Dichte der Schmelze diejenige des CH_2J_2 überstieg; alsdann wurden die noch fehlenden Ziffern mittels Pyknometers ermittelt.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten ist mir, außer bei reinem Rhodonit und Wollastonit, bei allen Zwischengliedern weder mit Hilfe des Total-Refraktometers noch mittels der Methode von SCHROEDER VON DER KOLK gelungen; dies läßt sich wohl durch die Verwicklung der Faser derjenigen strahligen Aggregate erklären, die bei der Krystallisation von Bustamit erhalten werden. Für Wollastonit ergab sich 1.618, für Rhodonit 1.74, Werte, die den Brechungsexponenten der natürlichen Minerale sehr nahe kommen (1.63 und 1.73, siehe MICHEL LÉVY, Tableaux des Minéraux).

Von den anderen physikalischen Eigenschaften lenkte ich meine Aufmerksamkeit auf die Änderung der Härte im Zusammenhang mit der Änderung der prozentischen Zusammensetzung der Gemische. Diese Frage ist, soviel aus der Literatur bekannt, relativ wenig von den Forschern in Angriff genommen; erst in der letzten Zeit ist von Prof. N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMČUŽNY¹ eine Arbeit erschienen, die die Frage über die Härte der Legierungen behandelt; diese Forscher haben 4 Haupttypen von Diagrammen festgestellt, welche die Änderung der Härte in Abhängigkeit von dem Typus des binären Systemes charakterisieren. Speziell ist für die ununterbrochene Reihe fester Lösungen eine kontinuierliche Härtekurve aufgestellt, die ein Maximum besitzt.

Bei den CaSiO_3 — MnSiO_3 -Gemischen ergibt die Untersuchung ihrer Härte mittels Sklerometers von PELLIN in Paris ein Merkmal, welches nach KURNAKOW für isomorphe Mischungen charakteristisch ist, das heißt es resultiert eine kontinuierliche Härtekurve, die ein Maximum aufweist.

Der Versuch selbst wurde in folgender Weise ausgeführt. Auf einem gut polierten Schliff der Legierungen wurden mit Hilfe des Sklerometers eine Reihe von Parallelen eingeritzt (in unserem Falle

¹ N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMČUŽNY, Über die Härte fester Metalllösungen und bestimmter chemischer Verbindungen, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **39** (1907), 1148.

senkrecht zur Faser) und mittels eines Okularmikrometers im Mikroskop bei reflektiertem Lichte die Breite der Striche gemessen; offenbar ist je weicher die Legierung, desto breiter der Strich. Wegen des geringen Genauigkeitsgrades dieser Methode mußte von jedem der parallelen Striche einige 10 Messungen vorgenommen und das Mittel abgeleitet werden.

Als Beispiel will ich die Resultate der Beobachtungen bei einem Gemisch mit 30% CaSiO_3 anführen. Die Zahlen sind in Okularmikrometerteilen angegeben; die Belastung des Sklerometers betrug 50 g; Objektiv des Mikroskopes Nr. 8.

1. Strich	2. Strich	3. Strich	4. Strich	5. Strich
17	19	20	16	15
16.5	20	17.5	18	16
17.2	17	16.5	20	18
16.3	16.5	17	16	17
18	16.5	18	20	19
17	17.5	17	17	16
Mittel: 17.0	17.7	17.7	17.8	16.9

17.4

Nimmt man die reziproken Größen der Mittelwerte der Breite der Striche für jedes Gemisch, so kann man das Härtediagramm des vorliegenden Systemes konstruieren.

Da die Frage über die Härte mich mehr von der qualitativen, als von der quantitativen Seite interessierte, so beschränkte ich mich auf nur einige Punkte, auf Grund deren das Härtediagramm von $\text{CaSiO}_3 + \text{MnSiO}_3$ (siehe Fig. 1, Kurve C) konstruiert ist, welches auf die Zunahme der Härte bei den intermediären Schmelzen unzweifelhaft hinweist. Die Resultate der Beobachtungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt, worin sämtliche Zahlen in Okularmikrometerteilen ausgedrückt sind.

(S. Tabelle 3, S. 362.)

Die Betrachtung des Härtediagrammes ergibt, daß sowohl von der Seite des Wollastonits, wie auch von der Seite des Rhodonits die Härte durch Zusatz des zweiten Komponenten zunimmt und ein Maximum bei einer Schmelze von ca. 15 Gewichtsprozenten Mn-Bisilicat erreicht. Das Auftreten eines Härtemaximums ist, wie Professor KURNAKOW zeigte, bei festen Lösungen von Metalllegierungen außer Zweifel; dagegen sind für das Vorhandensein

Tabelle 3. Härte der $\text{CaSiO}_3 + \text{MnSiO}_3$ -Schmelzen.

Zusammensetzung		Strichbreite (<i>R</i>)	Härte $H = \frac{1}{R}$
Gewichtsprocente			
CaSiO ₃	MnSiO ₃		
100	0	24.2	$\frac{1}{24.2} = 0.041$
85	15	22.1	$\frac{1}{22.1} = 0.045$
60	40	18.1	$\frac{1}{18.1} = 0.055$
30	70	17.4	$\frac{1}{17.4} = 0.058$
15	85	16.4	$\frac{1}{16.4} = 0.061$
0	100	20.8	$\frac{1}{20.8} = 0.048$

eines Härtemaximums bei den Salzschnmelzen speziell bei den Silicaten, soviel aus der Literatur bekannt ist, bis jetzt keine Andeutungen vorhanden; jedoch sind in den letzten noch nicht veröffentlichten Arbeiten von Prof. N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMCŽUŽNY Angaben angeführt, die auf die Bildung eines Härtemaximums bei den Schmelzen von $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ und $p - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 + p - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ hindeuten. Aus alle diesem läßt sich der Schlufs ziehen, daß eine ununterbrochene Härtekurve mit einem Maximum eine allgemeine Eigenschaft der festen Metall- wie auch Salzlösungen zu sein scheint.

Zum Schlufs möchte ich Herren Prof. F. J. LEVINSON-LESSING, Prof. N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMCŽUŽNY für ihren Rat und Beistand meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Erklärungen zu der Tafel VII.

Fig. 1 stellt einen Schliff eines Gemisches von 100% MnSiO_3 dar. Die Aufnahme ist im polarisierten Licht bei 88facher linearer Vergrößerung gemacht. Auf der Photographie sieht man deutlich eine Spaltbarkeit unter 87° nach einem Prisma, was für die Pyroxen-Gruppe charakteristisch ist. In konvergentem Lichte ist die Interferenzfigur zweiachsiger Krystalle sichtbar.

Die Figg. 2, 3, 4 und 5 sind Aufnahmen von Gemischen mit einem Gehalt von 10, 40, 60, 85% an Calciumbisilicat. Bei allen diesen Schliffen begegnen wir einförmigen, strahlig-stengligen Aggregaten, die einem und demselben Minerale, Bustamit, angehören, was den Isomorphismus von CaSiO_3 und MnSiO_3 bestätigt. Der Auslöschwinkel einzelner Nadeln ist ein gerader oder fast ein gerader, deshalb muß der Bustamit zum monoklinen System gehören. Von Interesse ist die Ausbiegung der Krystalle Fig. 4, welche wahrscheinlich durch innere Spannungen bei der Krystallisation hervorgerufen ist. Sämtliche Aufnahmen sind im polarisierten Lichte bei 34facher Vergrößerung gemacht worden.

Fig. 6 stellt den Schliff einer Legierung von 100% CaSiO_3 dar. Das ganze Feld ist mit langen prismatischen Krystallen besät, die gerade Auslöschung aufweisen und in konvergentem Licht die Interferenzfigur einachsiger Krystalle zeigen, so daß diese Krystalle als eine pseudohexagonale Abart des Wollastonits betrachtet werden müssen. Die Aufnahme ist in polarisiertem Lichte bei einer 34fachen Vergrößerung gemacht worden.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1908.

Schmelzen von Calcium- und Manganbisilikaten.

Fig. 1.
100% Mn Si O₃. 88fache Vergrößerung.

Fig. 2.
10% Ca Si O₃. 34fache Vergrößerung.

Fig. 3.
40% Ca Si O₃. 34fache Vergrößerung.

Fig. 4.
60% Ca Si O₃. 34fache Vergrößerung.

Fig. 5.
85% Ca Si O₃. 34fache Vergrößerung.

Fig. 6.
100% Ca Si O₃. 34fache Vergrößerung.