



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

**Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und
ihre Anwendung auf Probleme der Mineralogie,
Petrographie und Geologie**

Marc, Robert

Jena, 1911

Die festen Lösungen

[urn:nbn:de:hbz:466:1-77915](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-77915)

VII. Vorlesung.

Die festen Lösungen.

Literatur.

- Bruni, „Über feste Lösungen“, Stuttgart 1901.
van t'Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 323.
B. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 385 u. 413.
J. H. L. Vogt, Tscherm. Mineral. u. Petrogr. Mitt. 24 (1905), S. 437 ff.
Derselbe, Silikatschmelzlösungen I u. II.
Bodländer, N. Jahrb. f. Min. Beil. B. 12, 52 (1899).

Wir haben in der letzten Vorlesung die Erscheinung der gegenseitigen Löslichkeit bei flüssigen Systemen skizziert. Die Lösungsfähigkeit ist nun aber keineswegs auf den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand beschränkt, das Lösungsprodukt kann auch fest sein. So wollen wir denn jetzt noch die letzte Einschränkung, die wir bei unseren Erstarrungsschemata gemacht haben, fallen lassen, nämlich die, daß sich die entstehenden festen Produkte praktisch nicht mischen sollen.

Unsere Definition des Begriffes Lösung sagt uns sofort, welche Arten fester Gebilde mehrerer Komponenten wir als Lösungen werden ansehen müssen. Zweifellos gehören hierher nicht die sog. Doppelsalze, denn hier bilden die Komponenten zwar eine einzige Phase, sie vermögen sich aber nur in ganz bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen zu vereinigen; ebensowenig können wir die verschiedenen Gesteine zu den festen Lösungen rechnen, denn in diesen kann man meist schon mit bloßem Auge, sicher aber mit dem Mikroskop die einzelnen Phasen deutlich unterscheiden. Wohl aber fügen sich beispielsweise die isomorphen Mischkristalle vorzüglich unserer Definition, sie können sich innerhalb bestimmter Grenzen in beliebigem Verhältnis mischen und bilden dabei stets eine einzige Phase¹⁾. Der Begriff der

1) Gläser zu den festen Lösungen zu rechnen, ist prinzipiell unrichtig. Die Gläser sind lediglich Flüssigkeiten großer innerer Reibung, gemischte Gläser dementsprechend flüssige Lösungen.

festen Lösung wurde von van t'Hoff in die Wissenschaft eingeführt und ist zunächst gerade auf solche isomorphe Mischkristalle bezogen worden. So vermögen sich beispielsweise die verschiedenen Alaune, die Sulfate der zweiwertigen Metalle Zink, Eisen, Mangan und andere in allen Verhältnissen zu mischen. Aber auch nichtisomorphe Stoffe vermögen feste Lösungen zu bilden. So löst sich beispielsweise Kohlenstoff in Eisen und anderen Metallen in recht beträchtlichen Mengen.

Daß die Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, bei der Mineralbildung von größter Wichtigkeit ist, das ersehen wir leicht, wenn wir die Tabellen der Mineralien betrachten. Da begegnen wir zahlreichen Fällen, in denen ein Element in wechselnden Verhältnissen durch ein anderes vertreten werden kann. Viele Vorkommen werden dadurch erst existenzfähig, daß sie partiell mit anderen Vorkommen gemischt, auftreten, so beispielsweise das bereits erwähnte rhombische Orthosilikat des Kalziums, welches in reinem Zustand in der Natur niemals vorkommt, wohl aber in fester Lösung mit dem Orthosilikat des Magnesiums als Monticellit.

Um die mannigfaltigen Erscheinungen der partiellen und vollständigen Mischkristallbildung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus beurteilen und klassifizieren zu können, wollen wir jetzt versuchen, uns eine möglichst umfassende Theorie der festen Lösungen zu konstruieren.

An den in der letzten Stunde entwickelten Auschauungen, daß ein Stoff im Lösungsprodukt diejenige Zustandsform besitzt, die das Lösungsprodukt selbst hat, wollen wir unbedingt festhalten. Während aber die Zustandsformen flüssig und gasförmig durchaus definiert sind und es nur je eine Art flüssiger und gasförmiger Zustandsformen gibt, so muß die Zahl der festen Zustandsformen als sehr groß betrachtet werden. Wir hatten ja gesehen, daß der Übergang im Schmelzpunkt dem Umwandlungspunkt vollständig analog ist, es handelt sich eben in beiden Fällen um analoge Änderungen der Zustandsform. Im wesentlichen können wir die festen Zustandsformen in 32 Hauptgruppen einteilen, die den 32 Symmetrieklassen entsprechen. Jede dieser Symmetrieklassen läßt sich aber sicherlich noch je nach den Achsenverhältnissen in zahlreiche Untergruppen teilen und jede derselben ist als vollständige selbständige Zustandsform anzusehen und für jede derselben gilt das Gesetz der Phasenregel, daß sie für einen gegebenen Stoff nur bei ganz bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen stabil ist.

Nun wissen wir, daß alle bekannten Stoffe, soweit wir dies überhaupt ermitteln können, unter bestimmten Bedingungen sämtlich in der gasförmigen, flüssigen und einer Reihe fester Zustandsformen existieren

können, und es scheint eine natürliche Folgerung hieraus, anzunehmen, daß sämtliche Stoffe in sämtlichen Zustandsformen möglich sind, und wenn wir dieselben nicht sämtlich realisieren können, so liegt das nur daran, daß wir einerseits nicht die experimentellen Mittel haben, um die notwendigen Temperatur- resp. Druckbedingungen herzustellen, und daß andererseits die Existenzgebiete der meisten dieser Formen jenseits des Schmelzpunktes, also in nicht realisierbaren Gebieten liegen. Es scheint mir diese Folgerung ebenso sicher, wie die Möglichkeit eines Kohlenstoffdampfes oder einer Kohlenstoffschmelze, deren Existenz gleichfalls niemals hat experimentell bewiesen werden können.

Es könnte also nach unserer Annahme jeder Stoff in allen 32 Klassen kristallisieren und jede dieser Modifikationen hätte ein bestimmtes Existenzgebiet. Bei Stoffen mit sehr hohen Schmelzpunkten, deren feste Gebiete wir daher über große Strecken verfolgen können, haben wir im allgemeinen bereits das Auftreten einer ziemlich großen Anzahl von Zustandsformen kennen gelernt. Die anderen möglichen Zustandsformen werden einfach dadurch unrealisierbar, daß, wie oben erläutert, die Substanz zuvor schmilzt (sich zersetzt oder verflüchtigt), stehen also im Verhältnis der Monotropie, und ihre Stabilitätsgebiete liegen vielleicht so weit über dem Schmelzpunkt, daß sie auch durch Überschreitungen nicht erreicht werden können, zumal da mit wachsender Temperatur Überschreitungserscheinungen immer seltener werden. Vielfach wird sich ein Teil dieser möglichen Zustandsformen durch Druckerhöhung erhalten lassen, wie das z. B. beim Wasser der Fall ist, bei dem Tammann¹⁾ durch Drucksteigerung außer der bekannten Eismodifikation noch drei andere entdecken konnte, von denen wir ja die eine hier ausführlich besprochen haben. Auch die Tatsache, daß die Reihenfolge, in welcher bei polymorphen Stoffen die einzelnen Aggregatzustände auftreten, nicht die gleiche ist, ist natürlich kein Widerspruch gegen unsere Annahme. Es können sich ja die Dampfdruckkurven sämtlicher Zustandsformen in allen beliebigen Winkeln untereinander und mit der Schmelzpunktskurve schneiden. Wir kennen ja auch zahlreiche Fälle, wo bei Atmosphärendruck der Siedepunkt eines Stoffes unter seinem Schmelzpunkt liegt. Beispiele hierfür sind das Arsen, der monokline Phosphor, die feste Kohlensäure und andere Stoffe, die, ohne zu schmelzen, sublimieren. Auch hier kann man in den meisten Fällen durch Drucksteigerung auch den flüssigen Zustand

1) Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. (1910) 72, 609.

realisieren. Nun wird aber, wie zuerst von Bellatti und Lussana¹⁾ gezeigt worden ist, der Umwandlungspunkt einer Substanz durch gelöste feste Stoffe ganz ebenso erniedrigt wie der Gefrierpunkt von Flüssigkeiten. Daher ist es möglich, daß feste Stoffe in Form von festen Lösungen mit einem anderen Stoff bei Temperaturen stabil werden, bei denen sie in reinem Zustande in der betreffenden Modifikation nicht stabil sind.

Zur Übersicht der hier möglichen Verhältnisse denken wir uns nun zwei Stoffe *A* und *B*, die beide bei einer beliebigen hohen Temperatur in der gleichen Symmetrieklasse stabil sind. Die entsprechende Modifikation wollen wir 1 nennen. Es sei nun *A* in dieser Modifikation 1 bei einer tieferen Temperatur *t*, bei der wir die Untersuchung ausgeführt denken wollen, noch stabil, während *B* bei dieser Temperatur

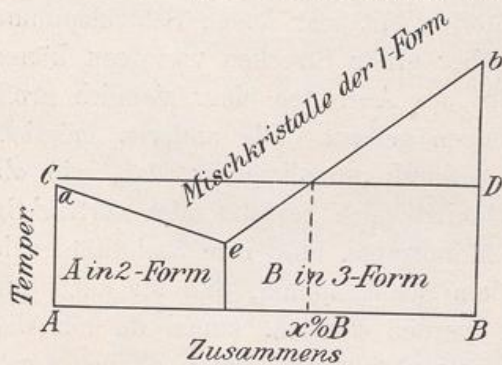


Fig. 55.

- Linie *CD* = Untersuchungstemperatur.
- a* = Umwandlungspunkt von *A*.
- b* = " " " *B*.
- e* = Tiefster Umwandlungspunkt.
- ae* = Umwandlungspunktskurve von *A* bei wachsenden Mengen von *B*.
- be* = Umwandlungspunktskurve von *B* bei wachsenden Mengen von *A*.

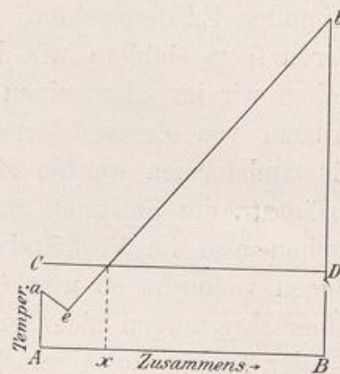


Fig. 56.

Bedeutung der Linien und Punkte wie in 55.

A soll sich dagegen bei einer beliebigen, unterhalb *t* liegenden Temperatur gleichfalls umwandeln, und zwar in eine Modifikation 2. In dem Diagramm Fig. 55, in dem wiederum nach oben Temperaturen, auf der Abszisse dagegen relative Mengen von *A* und *B* aufgetragen sind, soll die Linie *CD* die Linie der Untersuchungstemperatur *t* andeuten. Der Punkt *b* ist der Umwandlungspunkt der 1-Modifikation des reinen *B* in die 3-Modifikation. Der Punkt *a* ist ebenso der Umwandlungspunkt der 1-Modifikation von *A* in die 2-Modifikation. In der 1-Modifikation sollen *A* und *B* in allen Verhältnissen Mischkristalle bilden

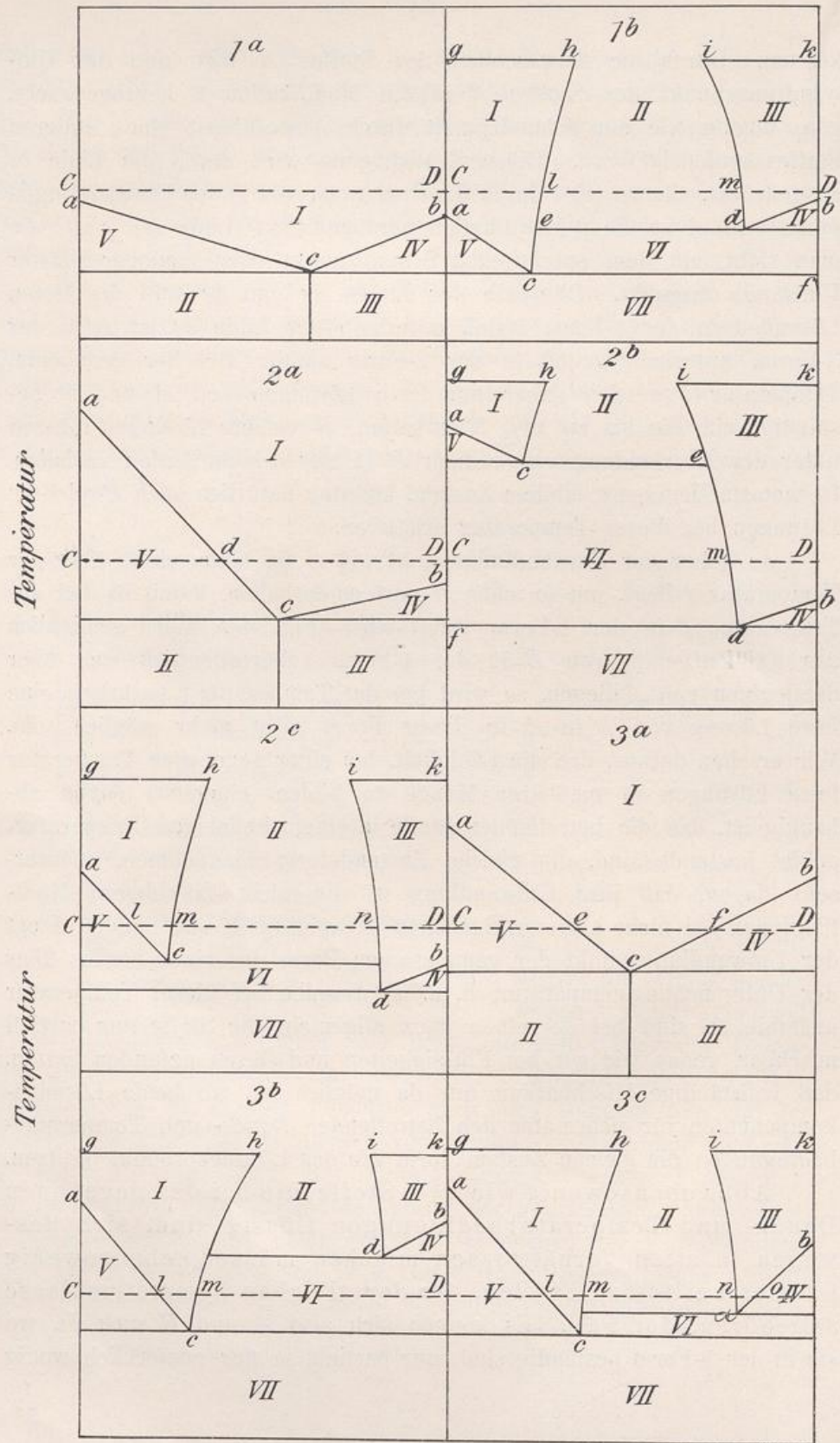
in einer anderen Modifikation, die wir 3 nennen wollen, stabil sein soll.

1) Atti del R. Inst. Ven. (1891) 495.

können. Durch die Anwesenheit des Stoffes A wird nun der Umwandlungspunkt des Stoffes B in die Modifikation 3 herabgedrückt, ganz analog wie ein Schmelzpunkt durch Anwesenheit eines anderen Stoffes erniedrigt wird. Diese Erniedrigung wird durch die Linie be ausgedrückt, ebenso wird durch die Gegenwart von B der Umwandlungspunkt von A in die 2-Modifikation herabgedrückt (Linie ae). e ist, wie man sieht, ein dem eutektischen Schmelzpunkt ganz analoger tiefster Umwandlungspunkt. Oberhalb der Linien ae und be sind die festen Lösungen in der 1-Form stabil, unterhalb der Linie be ist B in der 3-Form, unterhalb ae A in der 2-Form stabil. Bei der gegebenen Temperatur t werden daher nur feste Lösungen von A und B beständig sein, die bis zu $x\%$ B enthalten. B -reichere Lösungen müssen unter der Abscheidung von reinem B in der 3-Modifikation zerfallen. In metastabilem bzw. labilem Zustand könnten natürlich auch B -reichere Lösungen bei dieser Temperatur existieren.

Je höher der Umwandlungspunkt von B im allgemeinen über der Temperatur t liegt, um so mehr A muß es enthalten, damit es bei der Temperatur t in der 1-Form stabil wird (Fig. 56). Wird schließlich das Existenzgebiet von B in der 1-Form außerordentlich weit über demjenigen von A liegen, so wird bei der Temperatur t praktisch eine feste Lösung von B in A in dieser Form nicht mehr möglich sein. Wir ersehen daraus, daß die Fähigkeit, bei einer gegebenen Temperatur feste Lösungen in meßbarer Menge zu bilden, einerseits davon abhängig ist, daß die betreffenden Stoffe in einem beliebigen Temperaturgebiet imstande sind, die gleiche Zustandsform anzunehmen, andererseits davon, daß ihre Umwandlung in die nicht mischbaren Modifikationen bei nicht allzuverschiedenen Temperaturen stattfindet. Liegt der Umwandlungspunkt der gemeinsamen Form des einen Stoffes über der Untersuchungstemperatur, d. h. ist dieselbe bei dieser Temperatur unstabil, so sind bei derselben ganz allgemein die Stoffe nur partiell mischbar, genau wie wir bei Flüssigkeiten und Gasen gefunden hatten, daß vollständige Mischbarkeit nur da möglich ist, wo beide Lösungskomponenten für sich unter den betreffenden Druck- und Temperaturbedingungen die gleiche Zustandsform wie das Lösungsprodukt besitzen.

Aber ebensowenig wie zwei Stoffe, die bei den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen flüssig sind, sich deswegen in allen Verhältnissen mischen müssen, ebensowenig ist dies bei festen Stoffen, die der gleichen Symmetrieklasse angehören, der Fall. Es können sich also A und B auch da, wo sie in der 1-Form beständig sind, nur partiell, ja nur unmerklich wenig



Zusammensetzung

Fig. 57.

mischen. Ferner ist es möglich, daß sowohl A als auch B bei der gegebenen Temperatur instabil sind, daß aber ihr Umwandlungseutektikum unter derselben liegt. Je nachdem können wir, von komplizierteren Möglichkeiten ganz abgesehen, die nachstehenden Fälle unterscheiden.

1. Der Umwandlungspunkt beider Mischungskomponenten liegt unterhalb der Beobachtungstemperatur:

a) Die gemeinsame Form der Stoffe zeigt vollständige Mischbarkeit.

b) Die gemeinsame Form der Stoffe zeigt nur partielle Mischbarkeit.

2. Der Umwandlungspunkt der einen Komponente A liegt über, der der anderen Komponente unter der Beobachtungstemperatur:

a) Die gemeinsame Form zeigt vollständige Mischbarkeit.

b) Die gemeinsame Form zeigt nur partielle Mischbarkeit, und die Löslichkeit von B in A ist so gering, daß der Umwandlungspunkt von A nicht unter die Beobachtungstemperatur erniedrigt werden kann.

c) Die gemeinsame Form zeigt partielle Mischbarkeit, die Löslichkeit von B in A ist aber so groß, daß dessen Umwandlungspunkt unter die Temperatur t erniedrigt wird.

3. Beide Umwandlungspunkte liegen über der Beobachtungstemperatur, der eutektische Umwandlungspunkt dagegen unter derselben:

a) Es besteht vollständige Mischbarkeit der gemeinsamen Form.

b) Es besteht partielle Mischbarkeit der gemeinsamen Form und nur der Umwandlungspunkt des einen Stoffes wird unter die Beobachtungstemperatur herabgedrückt.

c) Es besteht partielle Mischbarkeit, aber beide Umwandlungspunkte werden unter die Beobachtungstemperatur herabgedrückt.

Die einzelnen soeben genannten Fälle sind in der Fig. 57 skizziert.

Fall 1 a. Die Linie CD bedeutet hier, wie in allen folgenden Fällen, die Linie der Beobachtungstemperatur t . Die Umwandlungspunkte der gemeinsamen Form der beiden Komponenten A und B , a und b liegen, wie vorausgesetzt, unter dieser Temperatur, der eutektische Umwandlungspunkt c natürlich noch tiefer. In dem Feld I oberhalb der Linie acb ist Mischkristallbildung in allen Verhältnissen möglich. In diesem Feld liegt unsere Temperatur, folglich ist bei derselben Mischkristallbildung in allen Verhältnissen möglich. In den Feldern II und III , also bei tieferen Temperaturen können, nur A in der 2-Form bzw. B in der 3-Form unvermischt auftreten, in den Feldern IV und V reines B in der 3-Form resp. reines A in der 2-Form neben fester Lösung.

Fall 1b. Dieser Fall erscheint bereits ein wenig komplizierter. Die Linie CD sei wieder die Linie der Beobachtungstemperatur. Die Linien gh und ik bedeuten die Löslichkeit von B in A bzw. A in B bei einer beliebigen höheren Temperatur. Im Intervall hi können bei dieser Temperatur homogene Mischungen nicht existieren, sie zerfallen in heterogene Gemenge von gesättigten A - und B -Mischkristallen. Bei der Abkühlung verbreitert sich das heterogene Gebiet infolge der Abnahme der Löslichkeit (siehe vorige Vorlesung Fig. 54). Dies wird ausgedrückt durch die Linien he und id . Im Punkte l und m schneiden diese Linien die Linie der Beobachtungstemperatur. Es werden also bei der betreffenden Temperatur beständig sein: im Intervall Cl A -reiche Mischkristalle, im Intervall Dm B -reiche Mischkristalle und im Intervall lm heterogene Gemische dieser beiden. Bei tieferen Temperaturen wird folgendes eintreten: Der Umwandlungspunkt der 1-Modifikation von A in die 2-Modifikation wird durch die Anwesenheit des Stoffes B herabgedrückt von a bis c . Eine stärkere Erniedrigung kann nicht erfolgen, da nunmehr A an B gesättigt ist. Ganz analog wird der Umwandlungspunkt von B in die 3-Modifikation von b auf d erniedrigt. Die Bedeutung der Felder ist folgende: In Feld I und III sind A - bzw. B -reiche Mischkristalle stabil, in Feld II heterogene Gemenge dieser beiden. In Feld IV sind B -reiche, in Feld V A -reiche Mischkristalle neben reinem B in der 3-Modifikation bzw. reinem A in der 2-Modifikation stabil, in Feld VI nur noch B -reiche Mischkristalle neben reinem A in der 2-Modifikation und schließlich in Feld VII reines A in der 2- und reines B in der 3-Modifikation.

Da die Bedeutung der Felderteilung in den folgenden Figuren überall die gleiche bleibt, so können wir uns hier im wesentlichen auf Besprechung der bei der gegebenen Temperatur t herrschenden Verhältnisse beschränken.

Fall 2a: Der Umwandlungspunkt der gemeinsamen Modifikation liegt für die eine Komponente über der Untersuchungstemperatur. Es besteht vollständige Mischbarkeit der gemeinsamen Modifikation; dieser Fall ist bereits besprochen worden, es ist der gelegentlich Fig. 55 erwähnte Fall. Bei der Beobachtungstemperatur können wir Mischkristalle von A und B bis zu einem Gehalt von A erwarten, der dem Punkte d entspricht. Ist die Zusammensetzung des ursprünglichen Mischkristalls bei höherer Temperatur A -reicher, so wird er bei der Temperatur t in Mischkristalle von der Zusammensetzung d und reines A in der 2-Form zerfallen.

Fall 2b: Hier wird im ganzen Intervall Cm nur reines A in der 2-Form, neben B -reichen Mischkristallen, die einen Gehalt an A enthalten, der dem Punkt m entspricht, beständig sein, und im Intervall Dn B -reiche Mischkristalle bis zu einem maximalen Gehalt an A , der dem Punkt n entspricht.

Fall 2c: Hier können bei der Temperatur t reine Kristalle von A in der 2-Form existieren, entsprechend der Strecke Cl , A -reiche Mischkristalle in der 1-Form mit einem minimalen Gehalt an B , der dem Punkt l entspricht und einem maximalen, der dem Punkt m entspricht, und B -reiche Mischkristalle der 1-Form mit einem maximalen Gehalt an A , der dem Punkt n entspricht.

Fall 3a: Hier wären, wie leicht ersichtlich, Mischkristalle in der 1-Form mit einem minimalen Gehalt an B , der dem Punkt e und einem maximalen, der dem Punkt f entspricht, beständig. Daneben nur reines A in der 2-Form und reines B in der 3-Form.

Fall 3b: In diesem Fall sind bei der Temperatur t existenzfähig: A in der 2-Form, Mischkristalle in der 1-Form, die einen minimalen Gehalt an B enthalten, der dem Punkt l und einen maximalen, der dem Punkt m entspricht und außerdem reines B in der 3-Form.

Fall 3c: In diesem Fall schließlich werden wir reines A in der 2-Form erwarten können, reines B in der 3-Form, A -reiche Mischkristalle der Form 1 mit einem maximalen und einem minimalen Gehalt an B entsprechend den Punkten l und m und B -reiche Mischkristalle der Form 1 mit einem maximalen und einem minimalen Gehalt an A entsprechend den Punkten o und n .

Von den in der Natur vorkommenden Fällen fester Lösung, von denen mit einiger Sicherheit angenommen werden kann, daß sie sich im stabilen Zustand befinden, lassen sich viele unter den eben gegebenen Möglichkeiten klassifizieren.

Für 1a sind die Beispiele so zahlreich, daß sie kaum aufgezählt zu werden brauchen, Alaune, Sulfate, Doppelsulfate und viele andere Stoffe mehr bilden stabile Mischkristalle in allen Verhältnissen.

1b würden diejenigen Fälle entsprechen, wo isomorphe Stoffe nur partiell mischbar sind, wie dies z. B. beim Berylliumsulfat und Selenat, beim Kalium- und Thalliumnitrat u. a. mehr der Fall ist.

Unter die Rubriken 2a und b würden sich Fälle unterbringen lassen, wie der bereits öfters erwähnte der Orthosilikate, des Kalziums und Magnesiums, wo das reine Kalziumsilikat in der monoklinen, das reine Magnesiumsilikat in der rhombischen Modifikation und außerdem

Gemische von Magnesium-Kalzium-Orthosilikat in der rhombischen Form stabil sind.

Die Karbonate der Erdalkalien könnten möglicherweise ein Beispiel für den Fall 2c bieten. Hier scheinen stabil zu sein:

| | | |
|--------------------------|------------------------------------|------------|
| Strontianit rein | SrCO_3 | rhombisch |
| Kalkhaltiger Strontianit | $\text{Sr}(\text{Ca})\text{CO}_3$ | „ |
| Kalziostrontianit | $(\text{Sr},\text{Ca})\text{CO}_3$ | „ |
| Kalzit | CaCO_3 | hexagonal. |

Für den Fall 3a könnten wir vielleicht in der Pyroxengruppe ein Beispiel finden, wo die magnesium-eisenhaltigen rhombisch (Hypersthen), die manganhaltigen triklin (Rhodonit) und deren Mischungen monoklin (Schefferit) kristallisieren. Auch für die anderen Fälle 3b und c werden sich zweifellos Beispiele unter den natürlichen oder künstlichen Stoffen finden lassen.

Wesentlich vielfältiger werden die Verhältnisse noch, wenn die Stoffpaare nicht nur eine Symmetrieklasse bei einer beliebigen Temperatur gemeinsam haben, sondern mehrere und in diesen gleichfalls partiell oder in allen Verhältnissen feste Lösungen zu bilden vermögen. Es sind dies die Fälle, die man als Isodimorphismus oder allgemeiner als Isopolymorphismus bezeichnet. Diese Verhältnisse sind sehr eingehend von B. Roozeboom¹⁾ studiert worden und es sei deshalb auf diese Abhandlung verwiesen.

Ebenso wie die Umwandlung eines Stoffpaares, das nur in einer Modifikation eine gemeinsame Zustandsform besitzt, ganz analog war, der Kristallisation von solchen Stoffen aus einer binären Schmelze, die in festem Zustand sich praktisch nicht mischen, also keine gemeinsame feste Zustandsform haben, so sind auch die Verhältnisse bei der Umwandlung von partiell oder in allen Verhältnissen mischbaren Mischkristallen in andere partiell oder in allen Verhältnissen mischbare vollständig analog der Kristallisation partiell oder in allen Verhältnissen mischbarer Mischkristalle aus ihren partiell oder in allen Verhältnissen mischbaren Schmelzen. Wir wollen deshalb hier einige Einzelfälle von der Kristallisation von Mischkristallen aus ihren Schmelzen besprechen.

Bekanntlich gilt das Raoult-van t'Hoffsche Gesetz von der Gefrierpunktserniedrigung nur, wenn die Lösungskomponenten in reinem Zustande aus der Lösung auskristallisieren. Ist das nicht der Fall,

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 413.

sondern bilden die Lösungskomponenten feste Lösungen, fällt also aus der Schmelze eine einheitliche Phase nicht einheitlicher Zusammensetzung aus, dann hat das Gesetz keine Gültigkeit mehr, dann kann es event. sogar dem Vorzeichen nach keine Gültigkeit besitzen. Rein empirisch hat sich gezeigt, daß beim Auskristallisieren fester in allen Verhältnissen mischbarer Lösungen 3 Fälle möglich sind:

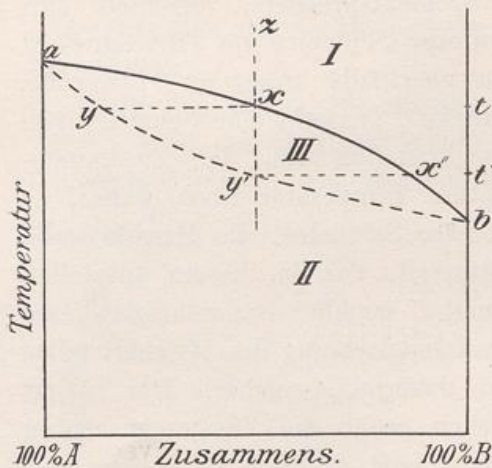


Fig. 58.

Punkt a Schmp. des reinen A .
 Punkt b " " " " B .
 Linie ab Linie der beginnenden Erstarrung für Gemische von A u. B .
 Linie ayb Linie der beendeten Erstarrung für Gemische von A u. B .
 Feld I Gebiet der vollständigen Schmelze.
 " II " " " " Erstarrung.
 " III " " " " partiellen "
 Die sich ausscheidenden Kristalle sind stets A -reicher als die Schmelze.

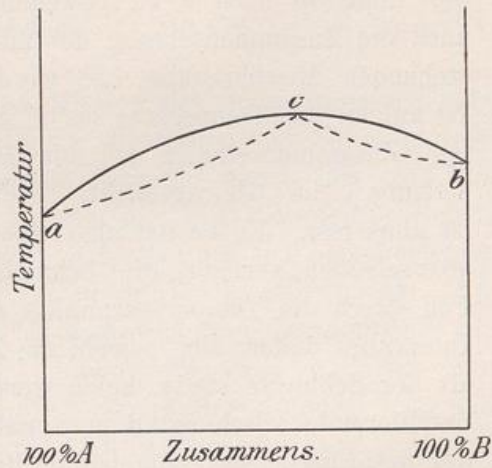


Fig. 59.

a = Schmp. von reinem A .
 b = " " " " B .
 abc = Beginn der Erstarrung verschiedener Gemische von A u. B .
 $acub$ (punktiert) = Beendigung der Erstarrung verschiedener Gemische von A u. B .
 Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung links von c fällt, scheiden sich B -reichere, aus solchen rechts von c A -reichere Kristalle aus, als der Schmelze entspricht.

1. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle liegen zwischen den Schmelzpunkten der reinen Stoffe.
2. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle besitzen ein Maximum gegenüber den Schmelzpunkten der reinen Stoffe und
3. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle besitzen ein Minimum gegenüber denjenigen der reinen Stoffe.

Diese Schmelzpunkte seien durch die ausgezogenen Linien ab der Fig. 58—60 angedeutet. Wenn wir nun beispielsweise im Fall I (Fig. 58) eine Schmelze von der Zusammensetzung z abkühlen, so wird beim Schnittpunkt x dieselbe zu kristallisieren beginnen. Die Zusammensetzung der ausfallenden Mischkristalle ist nun aber keineswegs

die gleiche wie diejenige der kristallisierenden Schmelze, sondern sie enthalten, wie eine allgemeine Erfahrung gelehrt hat, stets mehr von der höher schmelzenden Komponente. Es würde also die Zusammensetzung der sich zuerst ausscheidenden Mischkristalle reicher an A sein, sie würde z. B. dem Punkt y entsprechen. Dadurch muß aber die Schmelze ärmer an A werden, ihr Schmelzpunkt sich daher längs der Linie ab nach b zu bewegen. Dementsprechend verschiebt sich auch die Zusammensetzung der mit dieser Schmelze im Gleichgewicht stehenden Mischkristalle, sie werden gleichfalls ärmer an A werden. Ist zuletzt die Temperatur bis t' gesunken, so steht eine Schmelze von der Zusammensetzung x' mit Mischkristallen von der Zusammensetzung y' im Gleichgewicht. Sinkt die Temperatur noch weiter, so ist alles fest. Es besitzt also eine binäre Schmelze, die Mischkristalle abzuscheiden vermag, ein Schmelzintervall, das in diesem speziellen Fall durch die Temperaturpunkte t und t' gegeben ist; während dieses Intervalles ändert sich sowohl die Zusammensetzung des Mischkristalles als der Schmelze stetig, beide werden dauernd A -reicher. Der zuletzt resultierende Mischkristall muß natürlich genau die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze besitzen. Ganz dasselbe beobachten wir auch beim Schmelzen von Mischkristallen. Beginnt ein Mischkristall von der Zusammensetzung y' bei der Temperatur t' zu schmelzen, so hat die zuerst entstehende Schmelze die Zusammensetzung x' , sie ändert sich stetig mit steigender Temperatur, bis sie schließlich bei der Temperatur t die Zusammensetzung des ursprünglichen Mischkristalls besitzt, während der letzte eben noch vorhandene Kristall die Zusammensetzung y hat.

Es ist nun ganz klar, daß wir vollkommen homogene Mischkristalle, die in allen Punkten gleiche Zusammensetzung haben, nur dann erhalten werden, wenn die Wärmeabfuhr genügend langsam erfolgt ist, wenn der Kristall genügend lange mit der Schmelze in Berührung war, um in jedem Augenblick sich mit derselben ins Gleichgewicht setzen zu können. Im anderen Fall wird auf den B -reicheren Kristall sich eine B -ärmere Schicht auflagern und so fort, d. h. seine Zusammensetzung wird sich kontinuierlich von innen nach außen ändern. Wir finden in der Natur nicht selten solche kontinuierlich sich ändernde Mischkristalle¹⁾; war die Abkühlung nicht stetig, sondern bald rascher,

1) Solche Mischkristalle sind, wie aus unseren im Kap. II angestellten Betrachtungen hervorgeht, Produkte, die nicht im Gleichgewicht sind; sie müßten durch Diffusion homogen werden, doch erfolgt Diffusion in starren Medien im allgemeinen so außerordentlich langsam, daß sie selbst in geologischen Zeiträumen nicht merklich wird.

bald langsamer, so wird sich die Zusammensetzung sprungweise ändern. Es entstehen geschichtete Kristalle, Kristalle mit Zonarstruktur.

Wenn wir alle Punkte y , die mit bestimmten Punkten von x im Gleichgewicht sich befinden, durch eine Linie verbinden, so erhalten wir die punktiert gezeichnete Linie ayb , die in ihrem ganzen Verlauf unter der Linie axb liegt. Das oberste Feld I ist also das Gebiet vollständiger Flüssigkeit, das unterste II , das Gebiet vollständiger Erstarrung, das dazwischenliegende Gebiet III ist das Gebiet partieller Erstarrung.

In den Fällen, wo Maxima und Minima des Schmelzpunktes auftreten, lehrt die Thermodynamik, daß im Maximum und Minimum die Zusammensetzung von Mischkristall und Schmelze gleich sein muß, im

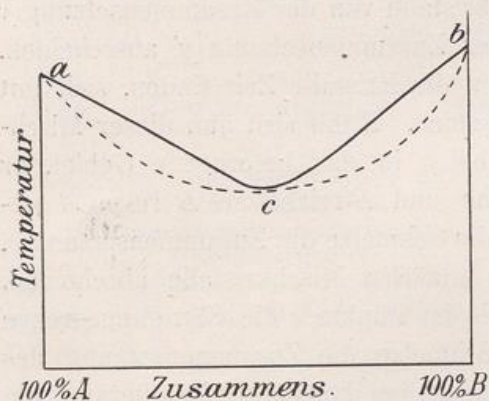


Fig. 60.

- a = Schmp. von reinem A .
- b = " " " " B .
- acb = Beginn der Erstarrung.
- ac u. cb (punktiert) = Beendigung der Erstarrung verschiedener Gemische von A u. B .

Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung links von c fällt, scheiden sich A -reichere, aus solchen rechts von c B -reichere Kristalle aus, als der Schmelze entspricht.

die Schmelzpunkte der Mischkristalle liegen tiefer als diejenigen der reinen Stoffe, oder sie liegen zwischen den Schmelzpunkten der reinen Stoffe. Die Schmelzpunktskurve solcher Stoffpaare muß auf alle Fälle unstetig sein, denn hat die Schmelze eine solche Zusammensetzung, daß der mit ihr im Gleichgewicht stehende Mischkristall eben an der einen Komponente gesättigt ist, so wird eine weitere Vermehrung dieser Komponente das Auftreten einer neuen festen Phase bedingen müssen. Der betreffende Punkt ist demnach invariant (2 feste, 1 flüssige Phase,

übrigen gilt die gleiche Regel, daß stets der sich ausscheidende Mischkristall reicher an dem schwerer schmelzenden Stoff ist, wenn wir, was natürlich nur formelle Berechtigung hat, das sich im Maximum bzw. Minimum einheitlich ausscheidende Gemisch als einen besonderen Stoff auffassen; es liegt also die Kurve, die die Zusammensetzung des Kristallinischen angibt, auch hier stets vollständig unter der Kurve, die die Zusammensetzung der Schmelze angibt (Fig. 59 und 60).

Schließlich sind noch die Fälle zu erwähnen, wo nur partielle Mischbarkeit vorliegt. Hier sind zwei Fälle möglich: Entweder

2 Komponenten bei gegebenem Druck). Fig. 61 stellt den ersteren der beiden erwähnten Fälle dar. Die Schmelzpunkte der Mischkristalle liegen tiefer als diejenigen der Komponenten. Die Linien ac und cb geben die beginnende Erstarrung bei wechselnden Mengen von A bzw. B in der Schmelze an; die Linien ad und be die Zusammensetzung der Mischkristalle, die mit der kristallisierenden Schmelze im Gleichgewicht stehen. In dem Intervall de besteht keine Mischbarkeit. Es scheiden sich in diesem Intervall stets an B gesättigte A -Kristalle neben an A gesättigten B -Kristallen aus. Da die Löslichkeit mit fallender Temperatur meist abnimmt, so ist das Gebiet des heterogenen Zustandes nach unten verbreitert gezeichnet, df und eg .

Denken wir uns also eine Schmelze von der Zusammensetzung x , so werden sich aus derselben Mischkristalle von der Zusammensetzung y und zuletzt ein Mischkristall von der Zusammensetzung y' ausscheiden, falls, wie wir hier stets voraussetzen, die Kristalle Zeit finden, sich mit der Schmelze ins Gleichgewicht zu setzen. Kühlt sich nun dieser Mischkristall weiter ab, so gelangt er bei z in das heterogene Gebiet, er wird sich differenzieren in A -reiche und B -reiche an B resp. A gesättigte Mischkristalle. Hat dagegen die Schmelze die Zusammensetzung o , so werden sich bei der Abkühlung zunächst Mischkristalle abscheiden, deren Gehalt an A stetig wächst, bis im Punkte e die Sättigungsgrenze erreicht ist. Gleichzeitig hat die Schmelze die Zusammensetzung des Punktes c erreicht und nun kristallisiert bei konstanter Temperatur ein Eutektikum von A -reichen und B -reichen gesättigten Mischkristallen.

Der andere Fall, daß die Schmelzpunkte der Mischkristalle zwischen den Schmelzpunkten der reinen Stoffe liegen, ist in Fig. 62 dargestellt. Die Linien ac und bc haben die gleiche Bedeutung wie in Fig. 61, desgleichen die punktierten Linien ad und be ; über die Strecke de besteht keine Mischbarkeit. Das heterogene Gebiet $defg$ verbreitert sich auch hier nach tieferen Temperaturen.

Die beiden Fälle unterscheiden sich typisch durch den Umstand, daß in dem ersteren die Zusammensetzung der einen Art von Mischkristallen A -reicher, die der anderen B -reicher ist als die Zusammensetzung der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Schmelze. Die punktierten Linien ad und be verlaufen links bzw. rechts von den Schmelzpunktlinien ac und bc , im zweiten Fall (Fig. 62) verlaufen dagegen die punktierten Linien in beiden Fällen rechts von den Schmelzpunktlinien, beide Arten von Mischkristallen sind B -reicher als die mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Schmelzen.

Dieser Umstand macht es möglich, unter gewissen Bedingungen an natürlich vorkommenden Mischkristallen partiell mischbarer Stoffe zu entscheiden, ob dieselben dem Typus I (Fig. 61) oder dem Typus II (Fig. 62) von Mischkristallen angehören.

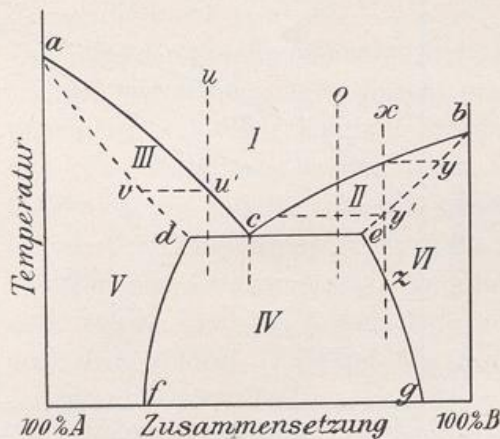


Fig. 61.

- a = Schmelzpunkt des reinen A .
 - b = " " " " B .
 - ac = Beginn der Erstarrung A -reicher Mischkristalle.
 - ad = Beendigung der Erstarrung A -reicher Mischkristalle.
 - bc = Beginn der Erstarrung B -reicher Mischkristalle.
 - be = Beendigung der Erstarrung B -reicher Mischkristalle.
 - d Zusammensetzung der an B gesättigten A -reichen Mischkristalle.
 - e Zusammensetzung der an A gesättigten B -reichen Mischkristalle.
 - c Zusammensetzung und Erstarrungspunkt eines Eutektikums von an A gesättigten und an B gesättigten Mischkristallen.
- Gebiet I vollständige Schmelzung.

- Gebiet II B -reiche Mischkristalle neben Schmelze.
- " III A -reiche Mischkristalle neben Schmelze.
- " IV vollständig erstarrte heterogene Gemische von an A und an B gesättigten Mischkristallen.
- " V vollständig erstarrte homogene A -reiche Mischkristalle.
- " VI vollständig erstarrte homogene B -reiche Mischkristalle.

Aus einer binären Schmelze vom Typus I kann, wenn dieselbe A -reich, z. B. durch den Punkt u gegeben ist, beim Abkühlen zunächst ein A -reicher Mischkristall von der Zusammensetzung v auskristallisieren und zum Schluß im Punkte c ein inniges eutektisches Gemisch von A -reichen und B -reichen Mischkristallen. Ebenso kann, wenn die Schmelze B -reich ist, zuerst ein B -reicher Mischkristall und dann das eutektische Gemisch auftreten. Aus einer Schmelze vom Typus II dagegen wird, wenn sie A -reich ist, stets nur A -reicher Mischkristall, aber kein eutektisches Gemisch auftreten (Linie uv). Ist sie B -reich, so kann sich entweder nur B -reicher Mischkristall oder B -reicher Mischkristall und dann A -reicher Mischkristall abscheiden, niemals aber ein eutektisches Gemenge der beiden.

Der letzere Fall wird durch die Linie $z'y'$ wiedergegeben. Die Zusammensetzung des Mischkristalls in jedem Augenblick bis zur vollständigen Erstarrung ist hier durch die Punkte $xedp$ gegeben. Im Punkte e erfolgt Differentiation in B -reichen Mischkristall von der Zusammensetzung e und A -reichen von der Zusammensetzung d , und bei weiterer Abkühlung kristallisiert nur noch der letztere, bis seine Zusammensetzung dem Punkte p entspricht.

Über die Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, kann man ebenso wie dies bei den Flüssigkeiten der Fall war, nur etwas unbestimmte Angaben machen.

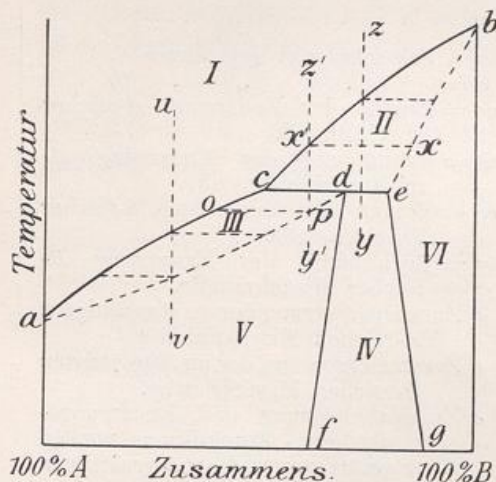
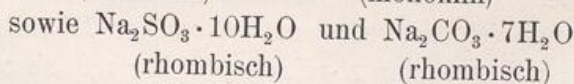
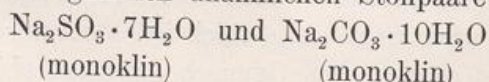


Fig. 62.

Bedeutung der Linien und Felderteilung wie in Fig. 61.

Eine sehr eingehende Untersuchung hierüber findet sich in dem eingangs zitierten Werk von Brunl. Im allgemeinen neigen auch hier chemisch ähnlich gebaute Stoffe mehr zur Bildung von festen Lösungen als chemisch unähnliche. Während

aber z. B. viele Salze des Natriums und Lithiums mit den entsprechenden Kali- und Ammoniumsalzen keine festen Lösungen bilden können, vermögen die beiden gänzlich unähnlichen Stoffpaare



rhombische und monokline Mischkristalle mit 10 und 7 Molekülen Wasser in wechselnden Verhältnissen zu bilden¹⁾.

Für die Umwandlung von Mischkristallpaaren in andere Mischkristalle gilt, wie gesagt, praktisch das gleiche wie für die Erstarrung bzw. Schmelzung binärer, Mischkristalle bildender, Systeme²⁾. Wir wollen

1) Traube, Zeitschr. f. Kristallogr. 22, 143.

2) Vgl. hierzu Nacken, Über die Bildung und Umwandlung von Mischkristallen und Doppelsalzen. Neues Jahrb. f. Min., Beil., Bd. 24, 1 (1907).

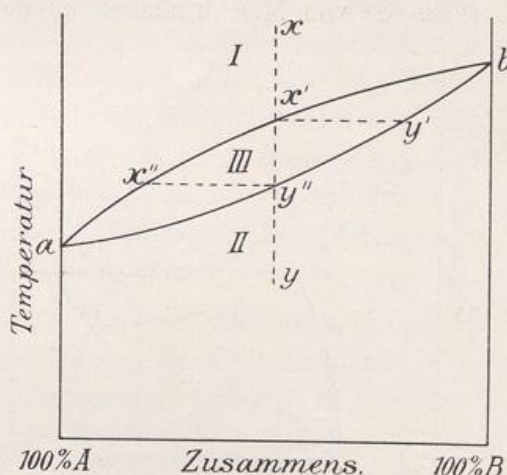


Fig. 63.

- a = Umwandlungspunkt von $A \rightleftharpoons 2$.
- b = " " " $B \rightleftharpoons 2$.
- $a' b$ Beginnende Umwandlung $1 \rightarrow 2$ verschiedener Gemische von A u. B .
- $a' y' b$ Beendigte Umwandlung $1 \rightarrow 2$ verschiedener Gemische von A u. B .
- I Gebiet der gemeinsamen Modifikation 1.
- II Gebiet der gemeinsamen Modifikation 2.
- III Umwandlungsintervall. Modifikation 1 neben 2.

daher nur einen Fall kurz besprechen. In Fig. 63 seien a und b die beiden Umwandlungspunkte der Stoffe A und B , die in zwei Modifikationen, die wir 1 und 2 nennen wollen, vorkommen können und in diesen beiden Modifikationen Mischkristalle in allen Verhältnissen bilden können.

Die Umwandlungspunkte der Mischkristalle sollen zwischen denjenigen der reinen Stoffe liegen, und zwar, da das System stets zweiphasig ist, auf einer kontinuierlichen Linie $ax'b$.

Die Zusammensetzung eines Mischkristalls der 2-Form wird nun aber nicht die gleiche sein, wie diejenige des Mischkristalls der 1-Form, mit dem er im Gleichgewicht steht, genau wie Kristall und Schmelze verschiedene Zusammensetzungen haben. Wir erhalten also auch hier eine zweite Linie, $ay'b$, unterhalb der Linie $ax'b$. Es ergeben sich so also drei Felder: I. Gebiet der Form 1, II. Gebiet der Form 2, III. Umwandlungsintervall.

Sei beispielsweise ein Mischkristall der 1-Form von der Zusammensetzung x gegeben und wir kühlen denselben ab, so trifft er im Punkt x' auf die Umwandlungslinie $ax'b$. Er beginnt sich umzuwandeln und der erste hierbei erhaltene Mischkristall der Form 2 hat die Zusammensetzung y' .

Es müßte sich nun, ganz wie bei der Kristallisation bei weiterer Abkühlung, die Zusammensetzung der Mischkristalle der 1-Form und 2-Form längs der Linien $x'x''$ und $y'y''$ verschieben. Tatsächlich wird aber wohl niemals eine Gleichgewichtseinstellung bei der Umwandlung von Mischkristallen zu beobachten sein. Der weitaus häufigste Fall wird wohl der sein, daß die Umwandlung infolge von Verzögerung erst eintritt, wenn die Temperatur bereits unter die Linie $ay'b$ gesunken ist, dann kann sich der Mischkristall einheitlich umwandeln.

Erfolgt aber, was natürlich auch möglich ist, die Umwandlung im Umwandlungsintervall, dann wird zunächst Entmischung eintreten müssen, und diese Entmischung wird infolge der Starrheit des Mediums nach erfolgter vollständiger Umwandlung natürlich nicht wieder aufgehoben. Das Resultat wäre ein in seinen kleinsten Teilen heterogener Mischkristall der 2-Form, der daher äußerlich ein trübes Aussehen haben müßte. Es ist einleuchtend, daß bei einer solchen Umwandlung im Umwandlungsintervall, wo die Umwandlung gewissermaßen nur schrittweise erfolgen kann, Pseudomorphosen der entstehenden 2-Form nach der ursprünglichen 1-Form besonders häufig sein werden.

Wir benutzen die vorstehend erläuterten Tatsachen zur Beurteilung der Mischkristallbildung in der Feldspatreihe. Hierbei wollen

wir uns im wesentlichen an die Ausführungen J. H. L. Vogts halten und nur wenige Zusätze zu denselben anbringen.

Wir beginnen mit dem Paar Natronfeldspat-Kalifeldspat.

Diese werden in der Natur bekanntlich durch den monoklinen Orthoklas bzw. Sanidin und den triklinen Albit vertreten, von denen der erstere wechselnde Mengen Natronfeldspat, der letztere wechselnde Mengen Kalifeldspat enthalten.

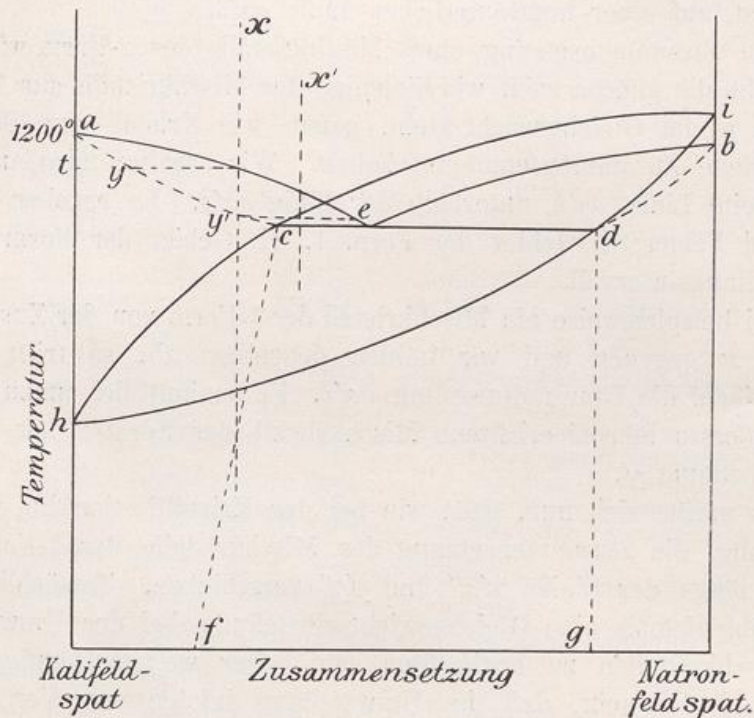


Fig. 64.

- a* = Schmelzpunkt des Orthoklases.
- b* = " " " " Albits.
- e* = Mischkristall-Eutektikum orthoklasreicher monokliner und albitreicher trikliner Feldspate.
- cf* und *dg* Grenzen der Mischbarkeit.
- h* Umwandlungspunkt Kalifeldspat monoklin \rightleftharpoons triklin.
- i* " " " " Natronfeldspat monoklin \rightleftharpoons triklin.
- hdi* Grenze des triklinen Zustandes.
- hci* " " " " monoklinen Zustandes.
- Intervall *hcidh* = Umwandlungsintervall.
- Umwandlungspunkt *i* liegt über dem Schmelzpunkt *b*, daher nicht realisierbar.

In Eruptivgesteinen findet sich der Albit niemals rein, sondern stets mit größeren oder kleineren Anorthitmengen als Plagioklas vor. Wir wollen zunächst nur diejenigen Fälle ins Auge fassen, in denen die Anorthitmenge sehr gering ist und dieselbe dann vernachlässigen.

Die Betrachtungen Vogts haben ihn zu der Ueberzeugung geführt, daß das Stoffpaar Natronfeldspat-Kalifeldspat eine unterbrochene Mischungsreihe darstellt, und zwar von dem Typus I (Figur 61), also mit Schmelzpunktminimum und dementsprechend Mischkristalleutektikum. Diese Auffassung ist in der Figur 64 zur Darstellung gebracht.

Die Punkte *a* und *b*, die Schmelzpunkte von reinem Natron- und Kalifeldspat, sind durch angenäherte Messungen von Day u. Allen¹⁾ an künstlichen Produkten festgelegt worden. Sie sind für beide Stoffe annähernd gleich hoch und liegen bei ca. 1200° — eine genaue Bestimmung ist infolge der sehr hohen Viskosität der Schmelzen nicht durchführbar.

Die Überzeugung, daß es sich um partielle Mischkristallbildung mit Schmelzpunktminimum handelt, gewann Vogt erstens aus der Betrachtung der Kristallationsfolge der Feldspate in Eruptivgesteinen. Man findet Eruptivgesteine, in denen zuerst Orthoklas und dann Albit (bzw. Plagioklas), und solche, aus denen umgekehrt zuerst Albit und dann Orthoklas ausgeschieden sind. Ferner ließ sich namentlich an Ergußgesteinen zeigen, daß die ausgeschiedenen Orthoklase kalifeldspatreicher waren, als der Zusammensetzung des Gesteinsmagmas entsprach, und umgekehrt die ausgeschiedenen Albite (bzw. Plagioklase) natronfeldspatreicher waren, als der Zusammensetzung des Magmas entsprach.

Das eutektische Feldspatgemisch glaubt Vogt in einer gewissen Klasse von Feldspaten, den von Brögger²⁾ beschriebenen Kryptoperthiten, zu sehen. Dieser Kryptoperthit ist nichts anderes, als der unter dem Namen Natronmikroclin, Natronorthoklas oder Anorthoklas aufgeführte Natronfeldspat, der nach Brögger nicht als selbständiger homogener Feldspat anzusehen ist, sondern eine innige Verwachsung von Albit und Orthoklas darstellt. Das Verhältnis von Natron- und Kalifeldspat in diesen Kryptoperthiten soll in einigermaßen engen Grenzen schwanken, etwa zwischen 40—44 Proz. Kalifeldspat zu 56—60 Proz. Natronfeldspat (in letzterem Anorthit mit eingerechnet, der in allen in Betracht gezogenen Analysen 3 Proz. nicht überschreitet).

Hierdurch ist also die Lage des Mischkristalleutektikums (Punkt *e* der Figur 64) gleichfalls einigermaßen genau bestimmt (ca. 42 Or. : 58 Ab.)³⁾.

1) Am. Journ. Science Sillim. [4] 19, 93 ff. (1905), [4] 20, 277 ff. (1905).
Zeitschr. f. phys. Chem. 54, 1 ff. (1905).

2) Zeitschr. f. Krist. XVI (1890), 524 ff.

3) Douglas, Quart. Journ. Geol. Soc. 63, 145 und Zeitschr. f. Krist. 46, 633 gibt das Eutektikum auf Grund von Pegmatit- und Kryptoperthitanalysen zu 60 % Albit und 40 % Orthoklas an.

Die Lage der Punkte *c* und *d*, die die Grenze der gegenseitigen Mischbarkeit darstellen, wurde gleichfalls einigermaßen sichergestellt, indem die Zusammensetzung der Orthoklase festgestellt wurde, die sich aus verhältnismäßig natronreichen Gesteinsmagmen abgeschieden hatten. Für diese ergab sich ein ziemlich konstantes Verhältnis von 3,5—4 Teilen $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$: 10—12 Teilen K_2O . Unter Berücksichtigung der zuverlässigsten Analysen gelangt Vogt zu einem Verhältnis von 72 Proz. Kalifeldspat und 28 Proz. Natronfeldspat.

In ganz analoger Weise ist auf Grund zahlreicher Analysen der Punkt *d* fixiert worden bei ca. 12 Proz. Kali- und 88 Proz. Natronfeldspat.

Aus einer Schmelze, die z. B. die Zusammensetzung *x* besäße, würde sich bei der Temperatur *t* ein Orthoklas (bzw. Sanidin) von der Zusammensetzung *y* abscheiden und zuletzt ein Orthoklas von der Zusammensetzung *y'*. Hat die Schmelze dagegen die Zusammensetzung *x'*, so wird sich zuerst Orthoklas und dann ein eutektisches Gemisch von Orthoklas und Albit abscheiden, der sogenannte Kryptoperthit. Aus natronreichen Magmen würde sich Albit bzw. Albit und Kryptoperthit abscheiden müssen.

Dadurch, daß zweifellos in äußerst vielen Fällen der Kristall sich nicht mit der Schmelze ins Gleichgewicht setzen kann, was bei der hohen Viskosität derselben besonders erschwert wird, dürften mancherlei Variationen dieses Kristallisationsganges zustande kommen.

Der primär abgeschiedene Orthoklas von der Zusammensetzung *y* kann bei der Abkühlung in das heterogene Gebiet *cdfg* gelangen. Er muß sich dann allmählich differenzieren. Auf diesen Vorgang können wir vielleicht die Entstehung der sogenannten Mikroperthite zurückführen.

Aus diesen Mikroperthiten und ebenso aus den direkt ausgeschiedenen Kryptoperthiten könnte durch lösende Agentien der Albit herausgelöst sein und sich anderweitig wieder abgeschieden haben. So können wir zu den sekundären echten Albiten gelangen, die unter Umständen völlig kali- und kalkfrei sein können, während solche in den Eruptivgesteinen nicht vorkommen.

Der Kalifeldspat, der zunächst zurückbleibt, dürfte gleichfalls eine Metamorphose durchmachen. Wird er von lösenden Agentien, z. B. aufsteigendem magmatischem Wasser, gelöst, so kann er sich aus demselben bei der Abkühlung als trikliner Mikroklin abscheiden, der bekanntlich stets als ein Produkt der pneumatolytischen Bildungsperiode auftritt.

Der Kalifeldspat kann also, wie wir sahen, in zwei Modifikationen, der monoklinen als Orthoklas und Sanidin und der triklinen als Mikrokin, auftreten. Die Tatsache, daß der Mikrokin als sekundäres Produkt, also jedenfalls bei tieferen Temperaturen entsteht, läßt mit ziemlicher Sicherheit darauf schließen, daß er bei diesen Temperaturen die stabile Zustandsform darstellt. Natürlich kann aber unter Umständen auch sekundär, z. B. aus warmen Lösungen, der Kalifeldspat als labiler Orthoklas sich abscheiden. Solche sekundäre Orthoklase dürften z. B. die von G. v. Rat beschriebenen, vollständig klaren, echten Orthoklase der Insel Elba sein.

Der Natronfeldspat ist in einer monoklinen Form nicht bekannt. Die Tatsache, daß die monoklinen Orthoklase größere Mengen Natronfeldspat enthalten, läßt aber mit Sicherheit darauf schließen, daß auch monokliner Natronfeldspat möglich ist.

Wenn wir annehmen, daß der Umwandlungspunkt Kalifeldspat monoklin \rightleftharpoons Kalifeldspat triklin unterhalb des Schmelzpunktes des Kalifeldspates liegt, diese beiden Formen also enantiotrop sind, während die beiden Formen des Natronfeldspats monotrop sein könnten, der Umwandlungspunkt also oberhalb des Schmelzpunktes läge, so erklärt dies vollständig ungezwungen, daß reiner monokliner Natronfeldspat nicht aufzutreten vermag. Die Punkte *h* und *i* der Figur deuten die Umwandlungspunkte der beiden Feldspate an. Wenn wir eine vollständige Mischbarkeit in allen Verhältnissen sowohl für die triklinen als auch für die monoklinen Kristalle voraussetzen, so muß die zwischen beiden Punkten verlaufende Linie, die die Umwandlungspunkte sämtlicher Mischungen angeben würde, kontinuierlich sein. Nun haben aber Mischkristalle, die sich in andere Mischkristalle umwandeln, keinen Umwandlungspunkt, sondern, wie wir sahen, ein Umwandlungsintervall. Wir erhalten also zwei Kurven zwischen *h* und *i*, die, wie sich leicht zeigen läßt, durch die Punkte *c* und *d* gehen müssen.

Oberhalb der Linie *hci* sind monokline Feldspate stabil, unterhalb der Linie *hdi* nur triklone und im Gebiet *ichdi* triklone neben monoklinen.

Die große Trägheit, die bereits bei der Kristallisation aus dem Schmelzfluß sich bemerkbar macht, wird noch ausgesprochener bei den Umwandlungserscheinungen, so daß wir Umwandlungen im primären Gestein gar nicht beobachten können. Daß aber unsere Annahme ziemlich das Richtige trifft, das zeigt uns die Tatsache, daß die Mikroklone, die jedenfalls unterhalb der Temperatur *h* entstanden zu denken sind, oft einen recht bedeutenden Natrongehalt aufweisen. Die gelegentlich auftretenden, stark kalihaltigen Albite wären vielleicht dadurch zu er-

klären, daß die Kristallisation infolge von Übersättigung erst bei tieferen Temperaturen unterhalb der Linie *de* erfolgt ist, wo bereits relativ kalireiche Mischungen im triklinen Zustand stabil sind.

Es muß hervorgehoben werden, daß die vorstehenden Ausführungen nicht auf experimenteller Basis, sondern lediglich auf Betrachtungen natürlicher Vorkommen beruhen. Hier liegen aber, wie leicht ersichtlich, die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Alle Eruptivgesteine enthalten neben den Komponenten der Feldspate noch größere oder kleinere Mengen von freier Kieselsäure, von Glimmern und zahlreichen Nebengemengteilen. Vor allen Dingen hat namentlich bei den Tiefengesteinen das magmatische Wasser eine recht bedeutende Rolle gespielt, und es ist keine Frage, daß hierdurch die Verhältnisse ganz wesentlich verändert worden sein können. Wir können daher die Betrachtungen Vogts nur als eine äußerst geschickt ausgeführte erste Orientierung ansehen.

Bei dem Stoffpaar Kalziumfeldspat-Natronfeldspat liegen dagegen bereits experimentelle Daten vor¹⁾. Es hat sich gezeigt, daß hier Mischbarkeit in allen Verhältnissen möglich ist und daß die Schmelzpunkte der Mischkristalle zwischen denen der Einzelkomponenten liegen. Die Betrachtungen Vogts an natürlichen Plagioklasen haben zu ähnlichen Schlußfolgerungen geführt.

Über das Stoffpaar Kalifeldspat-Kalkfeldspat liegen zuverlässige Bestimmungen nicht vor. Es ist auch hier zweifellos nur partielle Mischbarkeit möglich.

Wie sich die Verhältnisse bei Gegenwart aller dreier Komponenten gestalten können, darauf werden wir im folgenden Kapitel noch zu sprechen kommen.

Eine ähnliche Betrachtung wie die eben besprochene der Feldspate hat J. H. L. Vogt zu der Überzeugung geführt, daß der partielle Mischkristalltypus II (Fig. 62) einen Vertreter hat in der Mischungsreihe zwischen dem rhombischen Magnesiapyroxen, dem Enstatit, und dem monoklinen Magnesium-Kalziumdoppelsalz, dem Diopsid²⁾.

1) Day u. Allen, l. c.

2) Diese Annahme hat der experimentellen Prüfung durch Allen u. White, Amer. Journ. Science (4) 27 (1909), S. 1 nicht in vollem Maße Stich gehalten.