

Über die Dissoziation der Silikatschmelzen

(I. Mitteilung)

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 12 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1907.)

Einleitung.

Bei dem Studium der Silikatschmelzen ergab sich die Notwendigkeit, die Frage bezüglich der elektrolytischen Dissoziation dieser Schmelzen zu erörtern und einer Lösung zuzuführen, da die Ansichten über diesen Punkt bisher verschieden sind und diese Frage überhaupt für unsere Anschauung von der Natur der Silikatschmelzen von größter Bedeutung ist, aber große technische Schwierigkeiten stellen sich den Untersuchungen bei so hohen Temperaturen entgegen und müssen auch die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigen. Die nicht geringen Kosten, welche derartige Arbeiten verursachen, hat die k. Akademie bewogen, für ihre Ausführung eine Beihilfe zu bewilligen, wofür ich hier meinen Dank ausspreche.

Zu weiterem Danke bin ich den Herren Chemiker S. Habianitsch und Dr. J. Ippen verpflichtet, welche mir bei den schwierigen Untersuchungen ihre Mitwirkung zu teil werden ließen.

Für Ratschläge betreffs der Methoden der Leitfähigkeitsbestimmung bin ich Herrn Prof. Svante Arrhenius und Prof. Barus zu Dank verpflichtet.

Die vorliegenden Resultate können nur als provisorische gelten und müssen vorerst die Methoden verbessert werden, ehe endgültige Ergebnisse gezeitigt werden können, die kleinere oder größere Genauigkeit der Methoden kann sich eben erst im Laufe der Arbeiten herausstellen.

Schon im Jahre 1887 führte ich die Elektrolyse eines geschmolzenen Basalts durch und es zeigte sich, daß das Aussehen der an den beiden Elektroden ausgeschiedenen glasartigen Silikate verschieden war, doch war eine genaue Untersuchung nicht möglich.

Barus und Iddings¹ haben als erste das Leitvermögen dreier Gesteine im Schmelzzustande gemessen und zeigten die große Abhängigkeit von der Temperatur.

Über die Dissoziation geschmolzener Silikate liegt meines Wissens keine weitere Arbeit vor, bezüglich der Leitfähigkeit fester Silikate vergl. unten p. 1325.

Was die Dissoziation und Elektrolyse geschmolzener Salze überhaupt anbelangt, so verweise ich auf das ausführliche Werk von R. Lorenz.²

Erwähnen möchte ich noch die neueste Arbeit über Leitfähigkeit von Salzschnmelzen von K. Arndt.³

Für die Anschauung nach der Natur der Silikatschnmelzen ist, wie erwähnt, die Frage, ob solche stärker oder schwächer oder überhaupt nicht dissoziiert sind, von Wichtigkeit, denn von der Lösung derselben hängt es ab, ob wir Ionenreaktionen anzunehmen haben, ob die Gefrierpunktserniedrigung der Gemenge von der theoretischen abweicht (unter Annahme, daß keine Dissoziation stattfindet), ob das Nernst'sche Lösungsgesetz Anwendung findet und wie die Abscheidung der kristallisierten Verbindungen vor sich geht.

H. J. L. Vogt befaßte sich theoretisch mit der Frage der Dissoziation der Silikatschnmelzen gelegentlich seiner Anwendung der van't Hoff'schen Formel der Schmelzpunktserniedri-

¹ American Journal, XLIV, 242 (1892).

² Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. 3, Halle 1906.

³ Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 13 (1906). — Nach Schluß der Arbeit erschien ein Aufsatz von R. Lorenz und H. T. Kálmay über Leitvermögen geschmolzener Salze; Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 59, 17.

gung der Silikate und glaubt, bei dieser Formel den Dissoziationsfaktor vernachlässigen zu können, dagegen hat er doch wieder das Nernst'sche Gesetz der Löslichkeitsvermehrung bei Zusatz eines Salzes mit verschiedenem Ion, welches auf der Dissoziation beruht, angewandt.

Zahlreiche Versuche, welche in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, zeigten, daß bei Anwendung der eben erwähnten van't Hoff'schen Formel Berechnung und Beobachtung nicht stimmen und daß die theoretisch berechnete eutektische Mischung nicht jene ist, welche den kleinsten Schmelz-, respektive Erstarrungspunkt besitzt; es rührt dies einerseits zwar auch von der Unvollkommenheit bei der Bestimmung der Schmelzwärmen und zum Teil der Schmelzpunkte her, aber in manchen Fällen dürfte jene Nichtübereinstimmung auch dadurch verursacht sein, daß der Dissoziationskoeffizient unbekannt ist und daher in die Formel, welche die eutektische Mischung gibt, nicht eingesetzt werden kann. Es ergab sich daher die Notwendigkeit, zu konstatieren, wie Silikatschmelzen, und zwar sowohl einfacher Salze, wie auch von Salzgemengen sich verhielten.

Die Frage hat noch in anderer Hinsicht Wichtigkeit. Was ist in einer Schmelzlösung, etwa von MgSiO_3 oder NaAlSiO_4 , vorhanden? Sind, wie H. J. L. Vogt,¹ ohne allerdings dafür Beweise zu bringen, meint, in dem ersten der angeführten Fälle nur etwa Moleküle aus MgSiO_3 vorhanden oder sind Mg-Ionen neben SiO_3 -Ionen oder eventuell komplexe Ionen vorhanden?

Wenn MgSiO_3 im schmelzflüssigen Zustande nicht leitet, so können wir daraus schließen, daß MgSiO_3 nicht ionisiert ist. Es ist aber noch eine andere Möglichkeit vorhanden, die Zersetzung in MgO und SiO_2 , also im allgemeinen eine thermolytische Dissoziation.²

¹ Silikatschmelzlösungen II. Christiania 1905.

² Abegg machte auf der Versammlung der X. Sektion des internationalen Chemikerkongresses in Rom 1906 auf den Zusammenhang zwischen Dissoziation und dem nicht scharfen Schmelzpunkt aufmerksam.

Die thermolytische Dissoziation dürfte vielleicht eine bedeutende Rolle spielen bei komplexen Silikaten. Schon früher habe ich auf die unscharfen Schmelzpunkte dieser Salze hingewiesen und dem möglichen Zusammenhange mit Dissoziation.

Allerdings kann zum Teil dieses Fehlen eines scharfen Schmelzpunktes auch anderen Ursachen noch zu danken sein,¹ aber es kommt bei einfachen Silikaten, wie CaSiO_3 , Mg_2SiO_4 , doch nicht vor² oder wenigstens ist das Intervall zwischen Weichwerden und völligem Flüssigwerden ein kleineres als bei komplexen Silikaten, bei welchen es 80° betragen kann. Daß

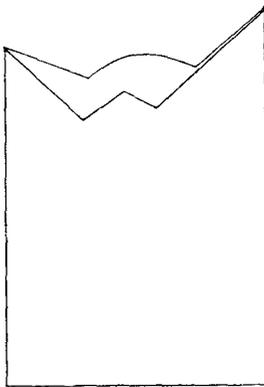


Fig. 1.

thermolytische Dissoziation und Zerfall komplexerer Salze in einfachere stattfindet, schließen wir aus den Erstarrungs-, respektive Schmelzkurven einer binären Mischungsreihe; auf die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Schmelzpunkte habe ich allerdings öfter hingewiesen, daher können wir z. B. an die Bestimmung der Erstarrungskurven keinen sehr strengen Maßstab anlegen, insbesondere wegen der wechselnden Unterkühlung, immerhin zeigen sich jedoch bei vielen binären

Systemen, z. B. bei nephelinhaltigen Kurven von der Form Fig. 1 oder abgeflachte Kurven, welche auf thermolytische Dissoziation schließen lassen, und auf die Bildung von komplexeren Verbindungen.³

Daß nicht allein undissoziierte Moleküle in einer Silikatschmelze vorkommen, zeigen die häufigen Reaktionen bei Gegenwart von zwei Silikaten. Schon in meiner ersten Abhandlung über Silikatschmelzen habe ich gezeigt, daß beim

¹ Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen. Diese Sitzungsberichte, Bd. CXV, p. 617 (1906).

² Eine Ausnahme macht der Quarz, der aber kein Silikat ist.

³ Siehe die Arbeiten von R. Kremann. Diese Sitzungsberichte 1904.

Zusammenschmelzen zweier Silikate vier Fälle vorkommen können.

1. Die beiden Komponenten scheiden sich unverändert aus.
2. Es bildet sich eine dritte Komponente.
3. Es bildet sich Glas neben einer kristallisierten Komponente.
4. Es bilden sich isomorphe Mischungen.

Noch eines Umstandes möchte ich erwähnen, der vielleicht mit der elektrolytischen Dissoziation zusammenhängt. Bei den Arbeiten meiner Schüler und meinen eigenen zeigte sich, daß ein und dasselbe Gemenge zweier Silikate oft verschiedene Auskristallisierungen gibt; es könnte dies teilweise vielleicht dadurch zu erklären sein, daß der Dissoziationsgrad der Schmelzen bei verschiedenen Temperaturen verschieden ist, und wirklich scheint die Maximaltemperatur, zu welcher die Schmelze erhitzt wurde, in mancher Hinsicht für die Ausscheidungen von Wichtigkeit zu sein; bestimmte Anhaltspunkte fehlen indes. Diese Maximaltemperatur ist auch von Einfluß auf die Größe der Unterkühlung.

Erster Teil.

Das Leitvermögen der Silikatschmelzen.

Um Aufschluß über die elektrolytische Dissoziation der Silikatschmelzen zu erhalten, war es nötig, mit einer wenigstens annähernden Genauigkeit das Leitvermögen der Silikate zu bestimmen.

Disposition des Apparates.

Die ersten Versuche wurden in kleinen U-Röhren aus Quarzglas mit vertikalen Elektroden, welche in diese eintauchten, durchgeführt. Eine ähnliche Disposition hat Arndt¹ angewendet, doch waren seine Apparate größer, was aber hier wegen der nötigen hohen Temperatur, die zur Herstellung der Schmelze nötig ist, nicht durchführbar war.

Diese erste Disposition des Apparats bewährte sich nicht; der Verbindungsteil der beiden Röhren hatte einen Durchmesser von nur 3 *mm*, was für Silikate sich als zu eng

¹ Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 12 (1906), 338.

erwies; es entwickelten sich Luftblasen im horizontalen Teile der U-Röhre, die bei der Viskosität der Schmelze den Widerstand der Flüssigkeitssäule nicht überwinden konnten. Eine Verbreiterung der Rohre hätte diese Schwierigkeit zum Teil überwunden, doch war dies wegen des geringen Raumes im elektrischen Ofen, der verfügbar war, nicht angängig und außerdem hätte die Genauigkeit der Bestimmung darunter gelitten.

Versuche mit Arrhenius-Elektroden.

Es wurde daher der Versuch so angeordnet, daß in einem Tiegel von 30 *mm* Durchmesser horizontale, kreisrunde Arrhenius-Elektroden disponiert wurden, wobei die Elektrodenoberfläche 254 *mm*² betrug. Die große Viskosität der Silikat-schmelzen schließt leider die so wünschenswerte Verwendung von Kapillarröhren oder engen Röhren aus, da sonst die Leitung durch Blasen unterbrochen wird; wie sich dieser Übelstand beheben lassen wird, läßt sich vorläufig noch nicht sagen; ich verwende neuerdings eine höhere Flüssigkeitssäule, die aber auch an Grenzen gebunden ist.

Theoretisch am richtigsten ist die Messung des Widerstandes mit horizontalen Arrhenius-Elektroden; diese waren durch kleine Säulchen aus Hecht'scher Masse voneinander in gleichen Abständen entfernt gehalten; die Isolierung der Elektrodenstäbe gegeneinander erfolgte durch diese Isolierungsröhrchen, wie sie bei Thermoelementen gebräuchlich sind. Die kreisrunden Elektroden hatten einen Durchmesser von 20 *mm*. Die Elektrodenstäbchen ragen 10 *mm* aus dem Ofen heraus und sind in den Deckel des Heraeusofens eingekittet, so daß sie unbeweglich sind.

Da nach den ersten Versuchen mit U-Röhren vermutet wurde, daß der Widerstand der Schmelzen ein sehr großer sei, so wurde bei den Arrhenius-Elektroden ein zu kleiner Abstand von 5·5 *mm* genommen, was aber bei kleineren Widerständen theoretisch ungünstig erscheint, da nur bei sehr großer Flüssigkeitssäule die Polarisation schwindet.

Aber die ganze Disposition mit den Arrhenius-Elektroden bewährte sich aus einem anderen Grunde wenig, nämlich infolge der Viskosität der Schmelze und wegen der Gasblasen kam es

vor, daß die Elektrode etwas gehoben wurde, während bei der sehr dünnflüssigen Hornblende diese Schmelze durch die Kapillarisolierröhrchen hinaufdrang, wodurch Kurzschluß eintrat. Bei solchen Schmelzen, die wie die Hornblende dünnflüssig wie Wasser werden, drängt die Schmelze wie eine Flüssigkeit in dem isolierenden Kapillarrohre hinauf und ergießt sich über den Deckel hinaus, so daß bei einem länger andauernden Versuch ein Teil der Flüssigkeit aus dem Tiegel sich in den Ofen ergießt, wodurch große Fehlerquellen entstehen. Allerdings geschah dies nur bei diesem Silikat, welches 30 bis 40° über dem Schmelzpunkte sehr dünnflüssig wird, was speziell eine Eigenschaft der Hornblende ist.

Auch hier tritt manchmal dadurch eine Störung ein, daß die Luftblasen zwischen den beiden Elektroden stecken bleiben und dadurch eine Diskontinuität in der Schmelze entsteht, wodurch der Widerstand vergrößert wird. Ein weiterer Fehler entsteht dadurch, daß das Thermoelement nicht in den Tiegel bis zur Schmelze hineinreichen kann (vergl. p. 1322), da der Tiegel geschlossen war.

Zum Versuche wurden besondere Tiegel aus einer Mischung von Kaolin und Quarz angefertigt, welche zylindrische Form hatten.

Der Tiegel wurde durch einen Deckel geschlossen, welcher außen vermittels eines Platindrahtes mit dem ersten verbunden war und welcher zwei passende Durchbohrungen für die Elektrodendrähte hat.

Diese Art, den Apparat zu disponieren, hat aber doch gewisse Nachteile; vor allem kann man sich nicht überzeugen, was in dem verschlossenen Tiegel vorgeht, insbesondere weiß man nicht, ob die in demselben enthaltenen Stoffe bereits geschmolzen sind.

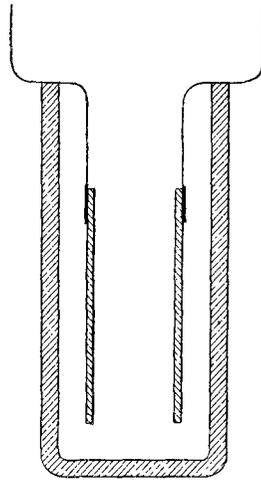


Fig. 2.

Bei den künftigen Versuchen wird trotzdem vielleicht auf horizontale Elektroden aber mit großem Abstände wieder zurückzukommen sein, um die Polarisierung zu vermeiden oder vielleicht auf weitere U-Röhren von 5 bis 6 *mm* Durchmesser, denn engere Röhren als 5 *mm* können aus den angegebenen Gründen nicht verwendet werden.

Versuche mit vertikalen Elektroden.

Es wurde dann zu den gewöhnlichen Tauchelektroden zurückgegangen. Die Elektroden sind mit einem Platinbügel verbunden, der in eine Öffnung der Seitenwand des Tiegels hineinpaßt und dort mit demselben Material, welches zur Herstellung des Tiegels diente, eingekittet war, so daß ein Verücken der Elektroden ausgeschlossen war.

Die Dimensionen der Elektroden waren keine großen: 200 *mm*². Ihre Dicke betrug 1 *mm*.

Der Abstand der Elektroden betrug hier zumeist 10·5 *mm*. Auch hier ist das Minimum nicht immer sehr deutlich, obgleich die Widerstände ja viel größer sind als bei wässerigen Lösungen oder bei den geschmolzenen Chloriden.

Temperaturmessung.

Eine nicht leicht zu überwindende Schwierigkeit war die der Messung der Temperatur der Schmelze, sie rührt hauptsächlich von dem Umstande her, daß vermieden werden mußte, das Thermoelement, respektive dessen Schutzrohr in die Schmelze eintauchen zu lassen, um nicht bezüglich der Leitfähigkeitsmessungen Fehler zu erhalten und, da die Tiegel ohnehin nicht mehr als 30 *g* faßten, das Volumen zu verkleinern. Auch wurde die Berechnung und die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit dadurch erschwert.

Es wurde daher das Thermoelement so eingeschoben, daß es unmittelbar auf der Oberfläche der Schmelze sich befand.

Angreifbarkeit des Tiegelmateriale.

Die zahlreichen Versuche ergaben, daß die Kaolin—Quarzmischung den Angriffen der angewandten Silikatschmelzen, auch der dünnflüssigen Hornblendeschmelze widerstand, so

daß hieraus keine Fehlerquelle sich ergab. Nirgends wurde ein Durchschmelzen des Tiegels oder auch eine merkliche Wirkung der Schmelze auf den Tiegel beobachtet.

Reinheit des Materials.

Bei natürlichen Silikaten — und diese müssen ja vorerst untersucht werden, wenn es sich um Schlüsse handelt, die zur Entstehungsfrage der Mineralien und Gesteine benutzt werden sollen — kann ideale Reinheit im Sinne der chemischen Reinheit von Laboratoriumsprodukten nicht verlangt werden.¹ Auch die reinsten Mineralien enthalten, wenn auch oft nur minimalste Beimengungen. Wir sehen daher, daß die Schmelzpunkte der Mineralien nicht ganz mit jenen künstlichen Mischungen von identer Zusammensetzung übereinstimmen. Es ergibt sich daher die Notwendigkeit, außer den Naturprodukten chemische Mischungen von gleicher chemischer Zusammensetzung, bei welcher die Unreinheiten vermieden werden, zu untersuchen.

Fehlerquellen.

Die Durchführung der Messungen bei so hohen Temperaturen, die Schwierigkeit, den Schmelzvorgang zu beobachten, die immer in Mineralien vorhandenen Gase und viele andere Faktoren bringen es mit sich, daß die Messungen vorläufig nur approximative sind. Die wichtigsten Fehlerquellen sind:

1. Die geringe Masse der Schmelze, welche hauptsächlich in der Schwierigkeit begründet ist, größere Mengen von gleicher und gleich reiner Beschaffenheit zu erhalten. Reinere Kristalle in großer Menge sind eben sehr schwierig zu beschaffen.

2. Eine Fehlerquelle ist die, daß zwar das Volumen der Schmelzflüssigkeit zwischen den Elektroden selbst konstant ist, daß es aber nicht möglich ist, den Tiegel ganz genau bis zum gleichen Niveau anzufüllen, so daß die Schmelze über den Elektroden nicht immer gleich war. Bei horizontalen Elektroden war aber der Fehler sehr gering, während er bei den vertikalen größer sein kann.

¹ Reine, den theoretischen Formeln entsprechende Stoffe kommen in der Natur nicht vor.

3. Luftblasen sind bei der Anordnung mit horizontalen Elektroden viel störender als bei vertikalen Elektroden, da sie durch die obere horizontale Elektrode am Aufsteigen gehindert werden und daher ernstliche Störungen hervorrufen können, in einem Falle wurde durch solche Luftblasen die obere Elektrode auf die äußere Seite gehoben, wodurch die weiteren Messungen unmöglich wurden.

Bei vertikalen Elektroden können die Luftblasen hinaufsteigen und austreten, sie sind daher wenig störend.

Schwierigkeiten der Temperaturmessungen.

Obgleich die Temperaturmessungen sonst keine Schwierigkeiten bieten, so war doch der Umstand, daß das Schutzrohr des Thermoelements nicht in die Schmelze eintauchen sollte, störend; bei horizontalen Elektroden war der Deckel durchbrochen und das Schutzrohr steckte in dieser Öffnung des Deckels; hier war das Rohr leichter richtig einzustellen als bei dem Gebrauche von vertikalen Elektroden, aber die Messung fällt etwas zu niedrig aus. Wegen des großen Unterschiedes der Leitfähigkeit auch bei Temperaturdifferenzen von 10° ist die genaue Temperaturmessung besonders wichtig.

Einfluß der Ausdehnung des Tiegelmaterials.

Die Ausdehnung des Tiegelmaterials, auch bei höheren Temperaturen, ist sehr gering, so daß von einer Korrektur, die bei Glasgefäßen nötig ist, abgesehen werden konnte; sie wurde mit 0.50% (etwas zu hoch) berechnet und von der Kapazität abgezogen.

Was das Tonminimum anbelangt, so ist es im allgemeinen im flüssigen Zustande kein undeutliches, bei Pulvern war es allerdings bei sehr großen Widerständen wenig deutlich, ebenso in amorph-glasigen Schmelzen.

Berücksichtigt man den Umstand, daß ohnehin die ganze Methode nur annähernde Resultate gibt, so sind die Fehler durch das mitunter etwas verschwommene Minimum keine sehr großen, um so mehr als ja die Widerstände ziemlich große sind.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit geschah vermittels Wechselstroms mit Induktorium und Wheatstone'scher Brücke

(bezogen von R. Hartmann und Braun) durch das telephonische Tonminimum. Der Widerstand der Zuleitungen ist gering, zirka 0·2 Ohm, so daß er bei großen Widerständen vernachlässigt werden konnte. Zur Berechnung diente die Tabelle von Hartmann und Braun.

Einfluß der Polarisation.

Im allgemeinen zeigt es sich, daß das Tonminimum bei Silikatschmelzen niemals so scharf ist wie bei wässrigen Lösungen von Gips, Chlormetallen etc., es dürfte daher immerhin mit dem Einflusse der Polarisation zu rechnen sein, doch sei gleich hier bemerkt, daß noch weit über dem Schmelzpunkte das Minimum ziemlich scharf ist. Es stimmt dies mit den Beobachtungen an anderen Salzen, nach welchen bei der Elektrolyse die Polarisation mit steigender Temperatur sinkt, wie dies L. Poincaré¹ bei Nitraten zeigte und wie die ausführlichen Arbeiten von R. Lorenz und V. Czepinski zeigen.²

Andrerseits ist bei kleinen Werten der Leitfähigkeit die Polarisation größer als bei starker Leitfähigkeit; beobachtet wurde aber sehr häufig, daß bei der Abkühlung, sobald die Temperatur stärker gesunken war, das Tonminimum verschwommener wurde.

Was das Platinieren der Elektroden anbelangt, so erwies es sich nicht wie bei wässrigen Lösungen als sehr nützlich, da offenbar beim Hineinpressen des Pulvers die Platinierung zum Teil sich abschälte.

Aus den weiter unten veröffentlichten Angaben geht hervor, daß auch bei nicht platinieren Elektroden in den allermeisten Fällen das Tonminimum nach vollständiger Schmelzung ziemlich scharf war, wenn auch nicht so scharf wie in wässrigen Lösungen bei Anwendung platinierter Elektroden. Es wurden anfänglich die Versuche mit platinieren Elektroden durchgeführt, doch ergab es sich, daß der Unterschied zwischen der Schärfe des Tonminimums bei platinieren und nicht platinieren Elektroden nicht groß war und jedenfalls eine bedeutende

¹ Ann. der Chemie und der Phys., Bd. 21, 332 (1890).

² Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. III, 12.

Steigerung der Genauigkeit durch Platinieren nicht erreicht wurde, weshalb auf dasselbe kein großes Gewicht gelegt werden kann.

Um ein scharfes Tonminimum zu erreichen, sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. K. Arndt¹ hat die Säule des Elektrolytes durch ein U-Rohr bedeutend vergrößert, während nach Lorenz und Kalmus² ein sehr enges Gefäß angewendet werden muß. Bei unseren Versuchen sind Kapillare ausgeschlossen (siehe oben) wegen der Viskosität der Schmelze.

Man darf aber nicht übersehen, daß hier eine große Genauigkeit keinen so bedeutenden Nutzen bringt, weil ja der Fehler der Temperaturbestimmung weit größer ist. In manchen Fällen war das Tonminimum ungefähr auf 1 *mm* genau zu bestimmen, in einzelnen Fällen war aber nur auf $\frac{1}{2}$ bis 1 *cm* genau einzustellen, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen war es verschwommen; hier sind aber die Widerstände sehr groß, z. B. bei 1000 Ω Vergleichswiderstand ergab eine Messung zwischen 3350 und 3360, das würde ergeben: 493 Ω im ersten, 515 Ω im zweiten; es fällt aber z. B. andererseits zwischen 1135 und 1200° der Widerstand von 1593 Ω auf 110 Ω , so daß der Fehler nicht sehr in Betracht kommt. Immerhin wird es nötig sein, in Zukunft den Apparat so zu richten, daß Fehler von über $\frac{1}{2}$ *cm* ausgeschlossen würden.

Leitfähigkeit des leeren Tiegels.

Ein Versuch mit leerem Tiegel ergab bei horizontalen Arrhenius-Elektroden zwischen 1040 bis 1230° Widerstände von 263970 bis 95263 Ω bei 5·5 *mm* Elektrodenabstand:

1040°	263970 Ω
1080	233900
1120	182310
1160	137000
1200	110480
1230	95263

¹ L. c. Zeitschr. für Elektrochemie (1906), 337.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 59, 18 (1907).

Die Werte sind so bedeutend, daß eine Korrektur nicht nötig erscheint.

Auch bei vertikalen Elektroden wurde der Tiegelwiderstand gemessen, er ist weit geringer als bei Anwendung von horizontalen Arrhenius-Elektroden (zirka 5000 Ω bei 1300°); es kann dieser Widerstand vernachlässigt werden, denn bei Widerständen, die bei Temperaturen von 1200° mit 30—10 Ω gemessen wurden, kann jener enorme Widerstand nicht in Betracht kommen, daher ist auch hier der Einfluß des Tiegels ein geringer.

Leitvermögen der festen Silikate.

Im ganzen und großen wissen wir nur wenig über das Leitvermögen fester Silikate. Bei Zimmertemperatur scheint es wohl in allen Fällen nahezu Null zu sein. Die vorhandenen Beobachtungen sind zum Teil nicht übereinstimmende. So soll nach Beobachtungen von Pelletier¹ Orthoklas im festen Zustande gut leitend sein, während in späteren Untersuchungen von Wartmann alle kristallisierten Silikate mit Ausnahme des Epidots als Nichtleiter bezeichnet werden, was auch wohl richtig sein dürfte.

Anders verhält es sich, wenn Silikate einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden. Es liegen Versuche vor, die dartun, daß schon bei 300° Quarz, Glas, Porzellan etc. stark leitend werden. Bei Bergkristall wird die Leitfähigkeit von Warburg durch Anwesenheit von Natriumsilikat erklärt, demnach wäre sie keine Leitfähigkeit des Quarzes selbst.

Dagegen zeigten Warburg und Tegetmeyer die Leitfähigkeit des Glases, das aber nicht zu den kristallisierten Silikaten gehört.

Die Untersuchung über die Leitfähigkeit fester Silikate ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, doch wurden der Vollständigkeit halber auch bei den Pulvern Messungen vorgenommen.

Die hier veröffentlichten Daten bezüglich der Leitfähigkeit der festen Silikate haben, weil sie an Pulvern ausgeführt wurden, nur im Vergleiche mit den Schmelzen Wert. Um die

¹ Nach F. Beijerinck, Leitvermögen der Mineralien. N. J. f. M. Beil. Bd. XI, 462.

Leitfähigkeit fester Silikate zu prüfen, müßten Platten oder Stäbe der betreffenden Mineralien verwendet werden; es ist dies aber aus dem Grunde nicht durchführbar, weil solche Platten bei Temperaturerhöhung Sprünge bekommen oder ganz entzweireißen, oder aber es müßten, um den genannten Zweck zu erreichen, wie dies z. B. Streintz¹ bei Bleiglanz und anderen Sulfiden durchführte, unter dem Druck von einigen tausend Atmosphären Silikatpulver zu Zylindern geformt werden, die dann unter Temperaturerhöhung auf ihr Leitvermögen zu untersuchen wären. Dabei ergibt sich aber eine Schwierigkeit, verursacht durch die Nichtkohärenz solcher Pulver, denn nur bei Körpern mit metallischer Leitung gelingt es nach Streintz, solche homogene Stäbe zu erhalten, bei anderen Stoffen müßte man ein Bindemittel, Dextrin oder dergleichen anwenden, wie das bei den von Nernst untersuchten Metalloxyden.

Die bisherigen Versuche sind daher nur insofern von Belang, als sie den ungefähren Verlauf der Leitfähigkeit zeigen, wenn auch die spezifische Leitfähigkeit infolge der Schwierigkeiten, dasselbe an und für sich kleine Volumen wie bei den Versuchen mit Vergleichslösungen einzuhalten, nicht genau bestimmbar war, was auch weiter zu kontrollieren und wohl auch zu verbessern sein wird.

Bei der Konstruktion der Kurven habe ich deshalb auch jene angegeben, welche sich aus den unmittelbar erhaltenen Widerständen der festen Pulver ergaben, und auch die Tabellen derselben gebracht, aber nur der Vollständigkeit halber; eine Berechnung des Leitvermögens wurde unterlassen.

Aus allen Versuchen geht hervor, daß die Leitfähigkeit mit der Temperatur stark zunimmt, solange der Körper nicht ganz flüssig ist; während des Zustandes der Zähflüssigkeit tritt wie im festen Zustande, sei es, daß es sich um mehr lockeres Pulver oder um zusammengebackene Masse handelt, starke Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperaturerhöhung ein. Aber im wirklichen flüssigen Zustande bei geringer Viskosität ist die Abnahme eine viel geringere

¹ Das Leitvermögen von gepreßten Pulvern. Stuttgart 1903.

und die Temperaturwiderstandskurve verläuft geradlinig; der Temperaturkoeffizient im geschmolzenen Zustand ist geringer.

Die allgemeine Literatur über diesen Gegenstand findet sich in R. Lorenz' Elektrolyse geschmolzener Salze.¹

Labradorit.

Das verwendete Mineral hat die Zusammensetzung

SiO ₂	57·36
Al ₂ O ₃ . . .	27·01
CaO	8·55
Na ₂ O	6·13
H ₂ O	0·65

es war ganz auffallend frei von Einschlüssen.

Es wurden drei Versuche ausgeführt, von welchen ich die zwei letzten sehr gelungenen im Detail anführe und in Fig. 3 die Veränderungen der Leitfähigkeit mit der Temperatur wiedergebe.

Schmelzpunkt des Labradorits.

Da der Schmelzpunkt dieses Minerals bei kleinen Beimengungen von Eisen erheblich schwankt und dasselbe als isomorphe Mischung von zwei Salzen überhaupt schwankenden Na- und Ca-Gehalt besitzt, so wird auch dadurch der Schmelzpunkt bei verschiedenen Labradoriten verschieden sein und die Unterschiede können bedeutende sein. Es war daher notwendig, eine neue Bestimmung vorzunehmen, und zwar nach der von mir als genaueste erachteten mikroskopischen Methode.

Da das Mineral kieselsäurereicher und viel reiner als die bisher untersuchten natürlichen Labradorite ist, ist auch sein Schmelzpunkt etwas höher; bei 1240° tritt erste Veränderung ein und bei 1275° ist keine anisotrope Phase mehr vorhanden; die Düninflüssigkeit tritt erst bei 1310° ein.

¹ Vergl. insbesondere auch Wied. Ann. der Physik, Bd. 21, 622 (1884). — E. Warburg und F. Tegetmeyer, *ibid.*, Bd. 32, 447 (1887).

Schmelzpunkt des Labradorits.

Zeit	Temperatur	Beobachtete Veränderungen
4 ^h 30 ^m	1225°	Keine Veränderung.
4 35	1240	Stellenweise sehr geringfügige Rundung.
4 40	1250	Merkliche Rundung.
4 45	1270	Die Ecken der Kristallbruchstücke schwinden.
4 55	1270	Tropfenbildung.
5 5	1275	Die Tropfen fließen zusammen.
5 10	1275	Nur noch Tropfen; alles ist geschmolzen.
5 15	1280	Zusammenfließen größerer Partien.
5 30	1290	Es bilden sich durchsichtige Teile.
5 35	1300	Viele durchsichtige flüssige Teile.
5 40	1305	Vieles ist deutlich dünnflüssig.
5 45	1315	Totale Veränderung des Bildes; eine einheitlich flüssige Masse.
5 50	1325	Ebenso.

Abkühlung des Labradorits.

Zeit	Temperatur	Beobachtete Veränderungen
5 ^h 54 ^m	1320°	
5 58	1260	
6 —	1240	Bildung einzelner Mikrolithe.
6 4	1230	Weitere Bildung von Mikrolithen.
6 7	1220	Es bilden sich viele Feldspatmikrolithe.
6 10	1210	Ebenso.
6 12	1200	Glasbildung.
6 14	1190	Alles fest.

Ein Dünnschliff des Labradorits zeigte, daß derselbe nicht wie die »labradorisierenden« Feldspate von Labrador von parallel angeordneten Einschlüssen von Pyroxen etc. erfüllt ist, sondern daß er nur selten vereinzelte Augiteinschlüsse zeigt; im Zusammenhange damit steht auch der Umstand, daß Eisen nur spurenweise vorhanden ist.

Versuch I. Die Distanz der Elektroden betrug $11 \cdot 5 \text{ mm}$. Eingewogen wurden $12 \cdot 5 \text{ g}$. Es ergab sich nach dem Schmelzen, respektive beim Herausnehmen des Tiegels, daß der Tiegel nahezu, aber doch nicht ganz mit der Schmelze gefüllt war und daß an einzelnen Stellen Blasen sich vorfanden. Das Mineralpulver wird bei zirka 1300° weich, respektive zähflüssig.

Die zwischen 1090 bis 1260° erhaltenen Zahlen beziehen sich auf festes Pulver; von jener Temperatur an findet, dem Beginne des Schmelzens entsprechend, ein rapides Fallen des Widerstandes statt, von 1150Ω bei 1260° bis 324Ω bei 1300° . Wie erwähnt, haben die Zahlen für festes Pulver keine große Bedeutung, da sie je nach der Pressung des Pulvers verschieden sein können.

Demnach ist der Beginn des Schmelzens bei zirka 1240° gelegen, was ungefähr um 20° höher ist wie bei dem Labradorit von Kiew, der aber merklichen Eisengehalt zeigt; bei 1280° ist keine kristallinische Phase mehr vorhanden.

Vergleicht man die Widerstandsmessungen bei diesem Punkte, so findet man bei 1265° , bei welchem der größte Teil des Silikats geschmolzen war, Verringerung des Widerstandes, aber erst bei 1325 bis 1335° , also bei einer Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit schon einen geringen Grad von Zähigkeit hat, eine bedeutende Leitfähigkeit, die dann nur noch wenig mit der Temperatur zunimmt. Eine starke Zunahme findet also im festen und wachsartigen Zustande statt. Infolge eines Unfalles unterblieb hier die Beobachtung der Leitfähigkeit beim Übergange vom flüssigen Zustand in den festen, wobei allerdings zu bemerken ist, daß wir bei rascherer Abkühlung des Labradorits immer viel Glas erhalten.

Wenn wir diesen ersten Versuch bezüglich des Verlaufes der Kurve der Leitfähigkeit als Temperaturfunktion vergleichen, so finden wir ein starkes Fallen schon im festen Zustande; erst

beim Schmelzpunkte tritt ein sprunghaftes Fallen bei zirka 1260 bis 1265°, entsprechend dem Schmelzbeginne, dann wieder allmähliches, aber sehr langsames Fallen; erst weit über dem Schmelzpunkte, bei 1345°, trat der Punkt ein, bei welchem nur noch minimale Änderungen folgen, die Kurve nähert sich der Horizontalen.

Versuch II. Die Distanz der platinieren Elektroden betrug wie bei den meisten Versuchen $10 \cdot 5 \text{ mm}$, das Pulver war fest im Tiegel eingepreßt und die Gewichtsmenge des Mineralen betrug $13 \cdot 2 \text{ g}$. Der Versuch begann bei 1130°, bei welcher Temperatur der Widerstand 5536Ω betrug; die Schmelze beginnt bei 1260° sich zu verändern, ist bei 1290° weich. Bei dieser Temperatur beträgt der Widerstand nur noch 300Ω , um bald darauf bei 1350°, bei welcher Temperatur die Schmelze dünnflüssig ist, auf 23Ω zu fallen. Von 1365 bis 1380° wurde eine Vergrößerung der Leitfähigkeit nicht mehr beobachtet.

Demgemäß bewegt sich der Widerstand im Festen bis etwa 1260° in Grenzen von mehreren Tausenden bis gegen 700Ω , während des Schmelzens von 1260 bis 1310° fällt er auf zirka 90Ω , um nach dem Schmelzen noch weit mehr zu fallen; von 1345° findet nur noch geringfügige Veränderung statt. Bei diesem Versuche war das Tonminimum von 1260° ein sehr scharfes und nur, solange festes, nicht zusammengebackenes Pulver vorhanden war, ist es wenig scharf.

Labradorit (Fig. 3).

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkung
3h 45 ^m	1130°	5536	Ziemlich scharfes Minimum.
3 49	1145	5250	
3 56	1155	4650	
4 04	1175	3762	
4 12	1195	3000	
4 21	1200	2195	

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkung
4 ^h 33 ^m	1230°	1242	Schmelze zusammengebacken.
4 36	1260	876	} Minimum scharf.
4 47	1280	541	
5 —	1280	414	
5 03	1280	394	
5 08	1285	342	Schmelze etwas weich.
5 09	1295	302	
5 14	1300	241	} Minimum sehr scharf.
5 20	1305	170	
5 25	1310	143	Schmelze zähflüssig.
5 35	1312	97	
5 40	1315	82·9	
5 45	1320	63·6	} Scharfes Minimum.
5 50	1325	61·5	
6 —	1335	45	
6 5	1340	36·4	} Ziemlich scharfes Minimum.
6 7	1345	29	
6 10	1350	23·5	
6 15	1360	17	
6 20	1365	12·3	
6 23	1370	10·5	
6 25	1380	9·5	

Vergleicht man die Zahlen untereinander, so findet man unter Berücksichtigung der verschiedenen Mengen und insbesondere des verschiedenen Elektrodenabstandes große Über-

einstimmung; das zeigt sich beim Vergleiche der spezifischen Leitfähigkeiten.

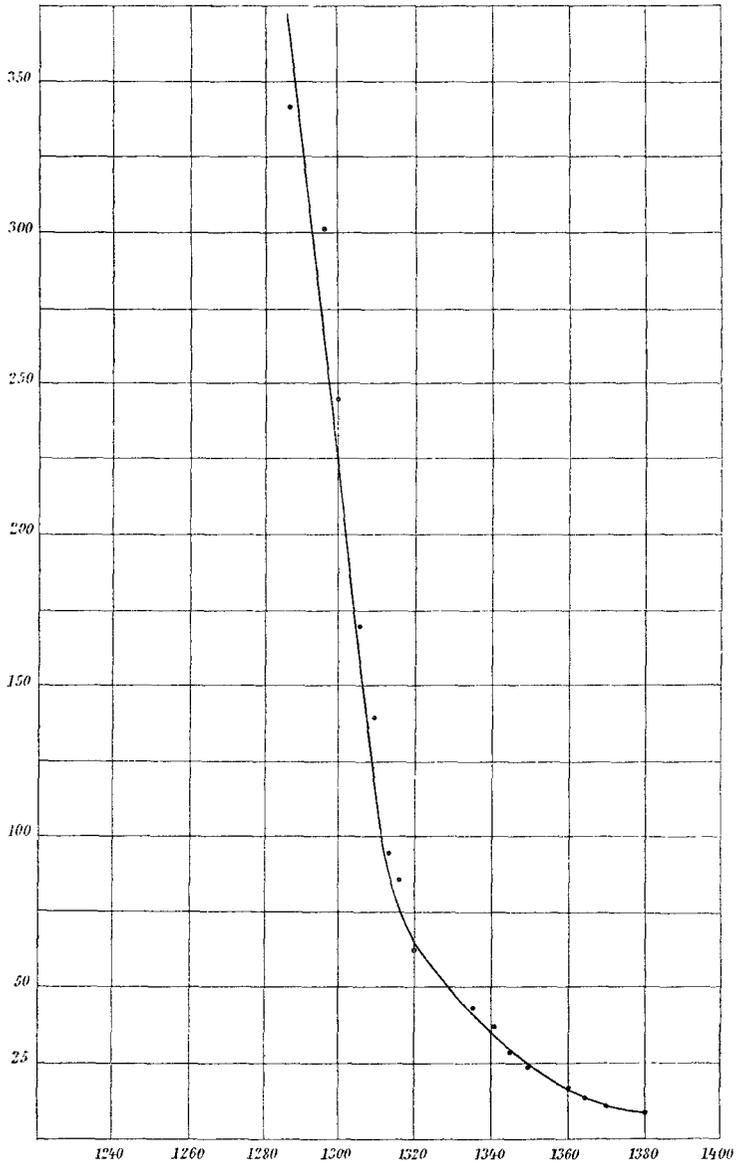


Fig. 3.

Orthoklas.

Als Versuchsmaterial diente ein Orthoklas von Norwegen, der wahrscheinlich von Arendal stammt.

Dieser Orthoklas kann als rein bezeichnet werden, soweit überhaupt von vollkommener Reinheit bei einem Naturprodukt gesprochen werden kann; er ist wie alle natürlichen Orthoklase natronhaltig und als eine isomorphe Mischung von KAlSi_3O_8 mit kleineren Mengen von $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ zu betrachten.

Der Orthoklas, der in großen Mengen vorhanden war, dürfte den folgenden Analysen des Orthoklas von Arendal entsprechen (vergl. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, p. 1413).

	Jewreinow	Schulz (bei Rammelsberg)
SiO_2	65·76	65·35
Al_2O_3	18·31	17·99
CaO	1·20	1·50
K_2O	14·06	13·74
Na_2O	—	1·54

Es wurden drei Versuche gemacht, einmal mit Arrhenius-, das zweite und dritte Mal mit vertikalen Elektroden.

Versuch I. Die Zahlen dieses Versuches sind nicht sehr genau, namentlich solange das Pulver noch nicht zusammengebacken war, immerhin ist der Gang des Versuches von Interesse. Bei 900° war keine Leitfähigkeit zu beobachten, was aber nicht ausschließt, daß bei Kristallplatten oder bei gepreßten Pulvern auch schon früher Spuren von Leitfähigkeit vorhanden sein könnten.¹ Von 1000° fällt der Widerstand von 3568Ω auf 756Ω bei 1075° und auf 201Ω bei 1120° . Bei 1140° beträgt er nur noch $62\cdot6 \Omega$, bei 1180° dagegen nur 29Ω .

Diese rasche Verminderung fällt in ein Temperaturintervall, während welchem eine Veränderung des Pulvers nicht bemerkbar ist, da es sich immer noch um loses Pulver handelt. Von 1200° an ist das Fallen des Widerstandes nur ein allmähliches,

¹ Vergl. die Viskositätskurve der Orthoklasschmelze in meiner Arbeit über Silikatschmelzen III.

er beträgt bei 1200°: 21·2 Ω , bei 1210°: 16·9 Ω , bei 1230°: 12·9 Ω , bei 1250°: 10 Ω , bei 1280°: 6·5 Ω , bei 1300°: 6·5 Ω . Da der Orthoklas bei 1220° ungefähr weich zu werden beginnt und bei 1300° schon einen sehr erheblichen Flüssigkeitsgrad zeigt, so könnte man vermuten, daß zwischen 1200 bis 1300° ein bedeutendes Fallen des Widerstandes erfolgen würde, was aber nicht eintritt.

Bei der Abkühlung (vergl. Fig. 4) wächst der Widerstand nur allmählich an; solange man es mit Flüssigkeiten zu tun hatte, also von zirka 1230° aufwärts, sind die Zahlen beim Erhitzen wie beim Abkühlen ziemlich gleich, da aber unter jener Zahl beim Erhitzen Pulver vorhanden, beim Abkühlen dagegen der Widerstand sich auf eine kompakte glasige Masse bezog, so sind die weiteren Zahlen natürlich andere. Der Widerstand wächst von 1220°, wo er zu 7·9 Ω gemessen wurde (beim Erhitzen 14·2 Ω), bis 990° auf 19·3 Ω , während er beim Erhitzen schon bei 1000° 3568 Ω betragen hatte.

Das Tonminimum war wegen zu kleinen Elektrodenabstandes undeutlich, so daß diese Zahlen keine genauen sind.

Versuch II mit vertikalen Elektroden. Die Widerstandsmessungen sind hier entsprechend der größeren Genauigkeit der Methode auch genauer, aber wie bei dem ersten Versuche ist bei Orthoklas im Gegensatze zu Hornblende, Augit, Labradorit das Tonminimum weder in der Schmelze noch im festen Zustand ein sehr scharfes, es dürfte entsprechend dem größeren Leitvermögen der Einfluß der Polarisierung, der aber nicht verhindert werden kann, ein bedeutenderer sein als bei jenen Stoffen, wenn er auch im Vergleiche zu den verhältnismäßig hohen Widerständen kein sehr großer ist.

Bei diesem Versuche war der Tiegel nur etwas über die Elektroden voll, das Gewicht des Pulvers betrug 10·5 g.

Bei 1135° begann der Versuch, hier beträgt der Widerstand 1593 Ω , er fällt schnell auf 207 Ω bei 1200°, bei 1230° haben wir nur noch 38 Ω ; hier ist die Schmelze weich geworden, von da bis 1300° fällt der Widerstand nur noch wenig, um mit 12·7 Ω den niedrigsten Wert zu erreichen.

Bei der Abkühlung findet ein überaus langsames Ansteigen auf 21·9 Ω bei 1200°; bei 1140° war die Schmelze ganz starr,

der Widerstand betrug 23.4Ω ; bei 1120° , dem letzten gemessenen Punkte, wurde 26.6Ω erhalten (vergl. Fig. 4).

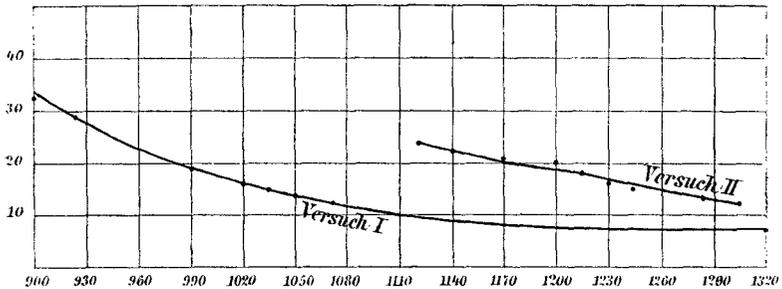


Fig. 4. Orthoklas (Abkühlung).

Orthoklas.

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkungen
9h 37m	1135°	1593	
9 48	1154	810	
9 58	1170	473	Tonminimum wenig deutlich.
10 3	1180	316	
10 9	1200	207	
10 15	1210	134	
10 16	1220	110	Tonminimum schärfer.
10 21	1230	78	Bei längerem Konstantbleiben der Temperatur fällt hier der Widerstand von 78 auf 38 Ω .
10 23	1230	61	
10 30	1230	44	
10 35	1230	38	
10 38	1240	31.6	
10 46	1260	23.3	Tonminimum niemals scharf.
10 48	1265	21.7	

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkungen
10 ^h 54 ^m	1270°	18·3	} Tonminimum niemals scharf.
10 55	1280	16·9	
10 57	1280	16·6	
10 59	1280	16·5	
11 10	1280	14·7	
11 12	1290	13·5	
11 20	1300	12·7	

Abkühlung des Orthoklas.

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkungen
11 ^h 20 ^m	1300°	12·7	
11 23	1290	13·6	
11 24	1280	13·8	
11 28	1250	15·6	
11 30	1240	15·9	
11 35	1230	16·7	
11 37	1220	17·15	
11 37	1210	20·5	
11 43	1200	20·9	Schmelze noch nicht fest.
11 48	1180	21·9	
11 49	1160	21·9	
11 49	1150	23·4	
11 54	1140	23·4	Schmelze hier ganz fest.
11 54	1120	26·6	

Versuch III. Bei diesem Versuche war der Tiegel ganz voll, die Einwage betrug 15·75 g. Das Pulver war möglichst gepreßt worden. Die Beobachtungsreihe begann bei 300° und zeigt sich ein enormer Widerstand von 990100 Ω , in welchem auch der Widerstand des Tontiegels inbegriffen ist. Immerhin wurde eine Spur von Leitfähigkeit bemerkt. Es mag daran erinnert werden, daß nach Pelletier Orthoklas schon bei normaler Temperatur leiten soll.

Bei 400° beträgt der Widerstand 890900 Ω , der bei 450° bereits auf 101100 Ω , bei 560° auf 92086 Ω fällt.

Bei 600° wird ein starkes Fallen auf 29702 Ω beobachtet und nun folgt bei 800° wieder ein rapider Fall auf 14811 Ω . Hierauf geht die Widerstands-Temperaturkurve sehr allmählich auf 11500 Ω bei 1075° und rascher auf 4181 Ω bei 1100°.

Die weiteren Zahlen folgen aus der Tabelle. Daraus geht hervor, daß ein starker Fall bei 1185° stattfindet und bei dieser Temperatur beginnt der Schmelzprozeß, zwischen 1225 bis 1240° ist die Schmelze weich, wenn auch sehr zäh, und hier ist der Widerstand nur mehr sehr gering. Weiterhin erfolgt nur noch ein langsames Fallen bei 1320°, so daß die Kurve nahezu horizontal verläuft. Die Kurve steht in Übereinstimmung mit jener, die bei Versuch II erhalten wurde (vergl. in Fig. 5 die obere Kurve).

Orthoklas (Fig. 5).

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
2h 30 ^m	395°	890900	} Tonminimum sehr undeutlich.
2 45	450	101110	
3 —	560	92086	
3 16	610	29702	
3 30	700	28041	} Tonminimum ziemlich scharf.
3 50	805	14811	
4 30	900	14625	
4 40	1000	13706	

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
4 ^h 50 ^m	1060°	12158	} Tonminimum ziemlich scharf.
4 55	1070	11500	
5 5	1100	4181	
5 15	1135	1040·8	} Tonminimum scharf.
5 20	1140	544	
5 25	1160	317·5	
5 30	1180	153·67	Das Pulver ist zusammengebacken.
5 35	1200	55·64	Minima etwas weniger scharf.
5 45	1220	25·62	
5 50	1240	15·8	
6 --	1260	10·25	} Tonminimum wenig scharf.
6 5	1280	8·86	
6 10	1300	7·54	
6 15	1320	7·09	

Abkühlung des Orthoklases (Fig. 5, untere Kurve).

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
6 ^h 16 ^m	1300°	7·39	} Tonminimum wenig scharf.
6 18	1280	7·4	
6 19	1260	8·1	
6 21	1240	8·76	
6 24	1220	9·15	
6 27	1200	9·43	
6 29	1180	10·3	Die Schmelze ist fest.
6 32	1160	10·92	
6 34	1140	11·49	} Tonminimum unscharf.
6 36	1120	12·78	
6 38	1100	13·3	
6 40	1060	15	

Abkühlung des Orthoklases.

Wir sahen bei den zwei ersten Versuchen, daß bei der Abkühlung des Orthoklases das Leitvermögen auch bei niedrigerer Temperatur noch ein sehr bedeutendes ist. Die Abkühlung ergab auch hier ein Glas von emailartiger Beschaffenheit. Kristallite konnten darin nicht entdeckt werden.

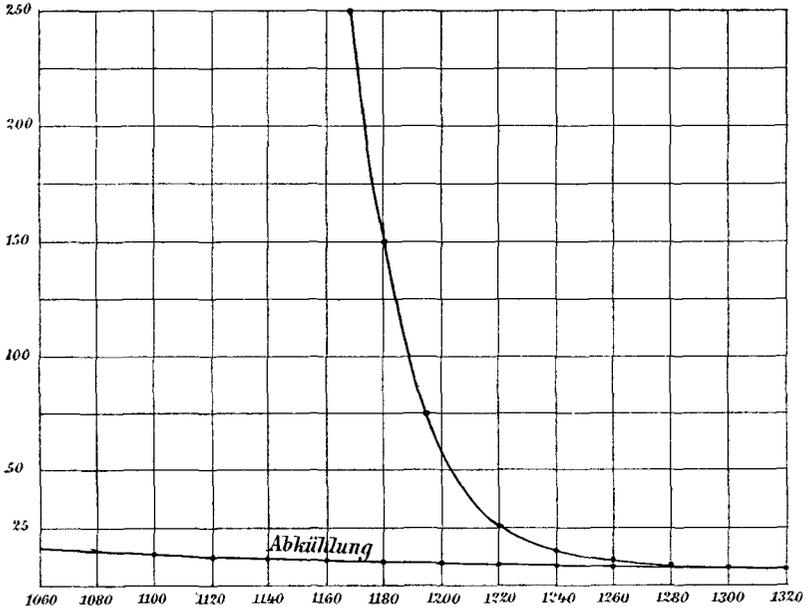


Fig. 5.

Es ergibt sich das überraschende Resultat, daß von 1320 bis 1180° fast gar kein Unterschied sich einstellt, erst bei 1060° beträgt der Widerstand 15 Ω. Dieser Unterschied erstreckt sich aber nicht nur auf die Strecke, die sich auf Pulver bezieht, sondern auch auf die, wo von 1080° eine kompakte Masse vorlag, der Widerstand in der noch halbkristallinen Masse ist zehnmal größer als in der glasigen; dabei ist zu bemerken, daß bei 1100° der glasige Orthoklas bereits erstarrt war. Es handelt sich also nur um den Unterschied Kristall—Glas.

Bezüglich der Wiedererhitzung des glasigen Orthoklases ergeben sich ähnliche Resultate wie bei dessen Abkühlung (vergl. p. 1361).

Augit.

Der angewandte Augit, der zu den ersten Versuchen herangezogen wurde, war der von den Monti Rossi, obgleich dieses Material trotz sorgfältiger Sonderung doch nicht als rein betrachtet werden kann, da es mikroskopische Einschlüsse von Magnetit und von Glas enthält, die nicht ganz entfernt werden können. Da es aber in chemischer Hinsicht einen der in der Natur am häufigsten vertretenen Augite darstellt und auch in großen Mengen zu haben ist, so wurde es zu Versuchen gewählt, um so mehr als diese Augite für die Petrographie einen sehr wichtigen Typus darstellen.

Schmelzpunkt des Augits.¹

Den Schmelzpunkt dieses Augits hatte ich früher durch zahlreiche Versuche festgestellt, er ist ziemlich scharf und liegt zwischen 1190 und 1200°.² Bei den Temperaturmessungen während des Versuches ist zu bemerken, daß der Schmelzpunkt nicht so genau bestimmbar ist und daß, weil das Thermoelement nicht ganz in die Schmelze eintaucht, die Temperaturen zu hoch befunden wurden.

Versuch I mit Arrhenius-Elektroden. Angewandte Menge $10\frac{1}{2}$ g. Bei 1000° tritt Leitfähigkeit ein, wahrscheinlich sogar noch früher. Bei 1170 bis 1185° tritt ein starkes Fallen des Widerstandes ein von 1560 auf 234 Ω , wohl durch Zusammenbacken des Pulvers, hierauf findet allmähliches Fallen des Widerstandes, bis zwischen 1190 und 1210°, also wohl dem Schmelzpunkt entsprechend, der Widerstand von 234 auf 14 Ω fällt; endlich findet bei 1227°, welches wahrscheinlich der Punkt ist, bei welchem die Schmelze sehr flüssig ist, noch ein kleineres plötzliches Fallen auf 6·4 Ω statt. Von da an findet eine sehr geringe Veränderung in der Leitfähigkeit statt.

¹ Bezüglich der chemischen Zusammensetzung vergl. die Analyse von Ricciardi. *Gazetta chimica ital.* (1881), 183.

² Silikatschmelzen I und IV.

Augit (horizontale Elektroden).

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkungen
9h 5m	1070°	2987	} Minimum sehr scharf.
10 14	1130	2300	
10 35	1160	1560	
10 44	1190	234	
10 48	1190	164	
11 10	1210	14·7	
11 10	1220	11·8	
11 31	1230	6·2	
11 35	1240	6·2	
11 43	1250	6·15	

Abkühlung des Augits.

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
11h 46m	1190°	8	} Minimum scharf.
11 48	1180	9·3	
11 49	1170	10·3	
	1140	14·4	} Minimum weniger scharf.
	1130	16·8	
	1125	18·1	
	1115	23·8	
	1090	49·2	
	1080	100	} Unscharfes Minimum.
	1070	156	
	1050	277	

Die Schmelze ist hier als Gemenge von Glas und Augitmikrolithen erstarrt. Sehr merkwürdig war hier die Wahrnehmung, daß trotz der geringen Elektrodendistanz das Tonminimum scharf war.

Bei der Abkühlung findet ganz allmähliche Steigerung statt, die gemessenen Widerstände sind weit geringer als früher, was durch die mikroskopische Untersuchung der erstarrten Schmelze erklärlich ist, denn sie ergab, daß verhältnismäßig nicht sehr viel Kriställchen von Augit vorhanden sind und daß sie zum Teil aus einem gelben, eisenhaltigen Glas besteht; die Leitfähigkeit dieses Glases, welches wir ja als erstarrte Flüssigkeit zu betrachten haben, muß weit geringer sein.

Zu bemerken ist, daß bei 1105° das Tonminimum sehr scharf ist, bei 1085° weniger scharf wird und bei 1065° ganz unscharf wird.

Versuch II mit vertikalen Elektroden. Angewandte Menge 12 g, Elektrodendistanz $10\cdot5$ mm. Der Tiegel war nur halb voll.

Augit.

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
2h 59m	1000°	9286 0	
3 5	1040	6778	} Minimum unscharf.
3 24	1100	4780	
3 44	1140	2436	
4 10	1160	1666	
4 10	1185	1409	
4 17	1200	869	} Minimum ziemlich scharf.
4 26	1210	424	
4 33	1220	186	
4 49	1230	73·9	
4 54	1240	25·4	
5 14	1250	18·7	
5 23	1260	16·8	
5 26	1270	11·9	

Bei 1000° bemerken wir bereits, wie auch früher, starke Leitfähigkeit, die allmählich fällt, bei 1185 bis 1195° wird ein stärkeres Fallen beobachtet. Wir haben hier einen Knickpunkt der Kurve, welche anfangs ziemlich geradlinig war, dann sich mehr der Horizontalen nähert.

Abkühlung des Augits (Fig. 6).

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
5h 33m	1260°	11·2	
	1240	15·2	
5 38	1220	23	
	1210	32·5	
5 41	1200	40	
5 46	1190	67·2	
5 48	1170	100	
5 51	1160	132·5	
5 55	1150	189·8	Minimum unscharf.
	1140	228	
5 58	1130	284	
5 59	1110	365	
6 —	1100	400	
6 01	1085	470·5	
6 02	1060	575	
	1050	587	

Bei der Abkühlung ergaben sich, wie im Falle der Anwendung von Arrhenius-Elektroden, große Unterschiede zwischen Erhitzen und Abkühlen, da ja nicht die ganze Schmelze kristallinisch, sondern ein zwar nur geringer Teil glasig erstarrt war (Fig. 6).

Versuch III mit vertikalen Elektroden (Fig. 7). Angewandt wurden 18 g, wobei das Pulver fest gepreßt war. Bei 980° ist die Leitfähigkeit sehr merklich, aber der Widerstand noch sehr groß; die Beobachtung ergab 9841 Ω , von da an fällt

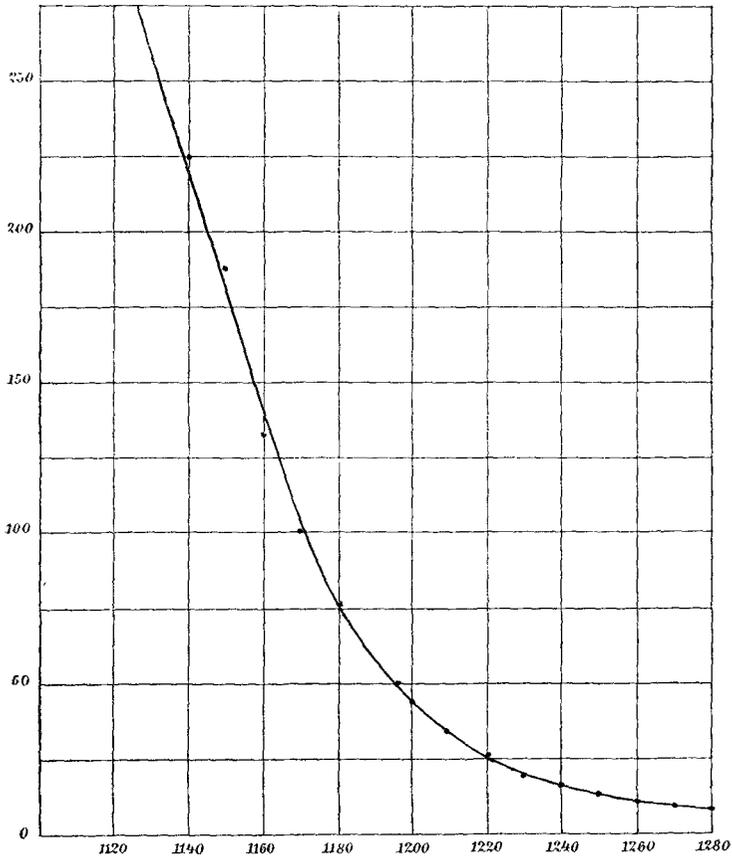


Fig. 6.

der Widerstand regelmäßig bei wenig scharfem Minimum bis 1180°. Es wurde konstatiert, daß dann die Masse oben fest zusammengebacken war und unten etwas wenig weich zu werden beginnt. Hier tritt nun dementsprechend ein Sprung ein, indem der Widerstand von 1118 auf 477 Ω fällt, und nun

erfolgt ein schnelleres Fallen des Widerstandes bei zirka 1190° , bei welcher Temperatur die Schmelze weich zu werden beginnt,

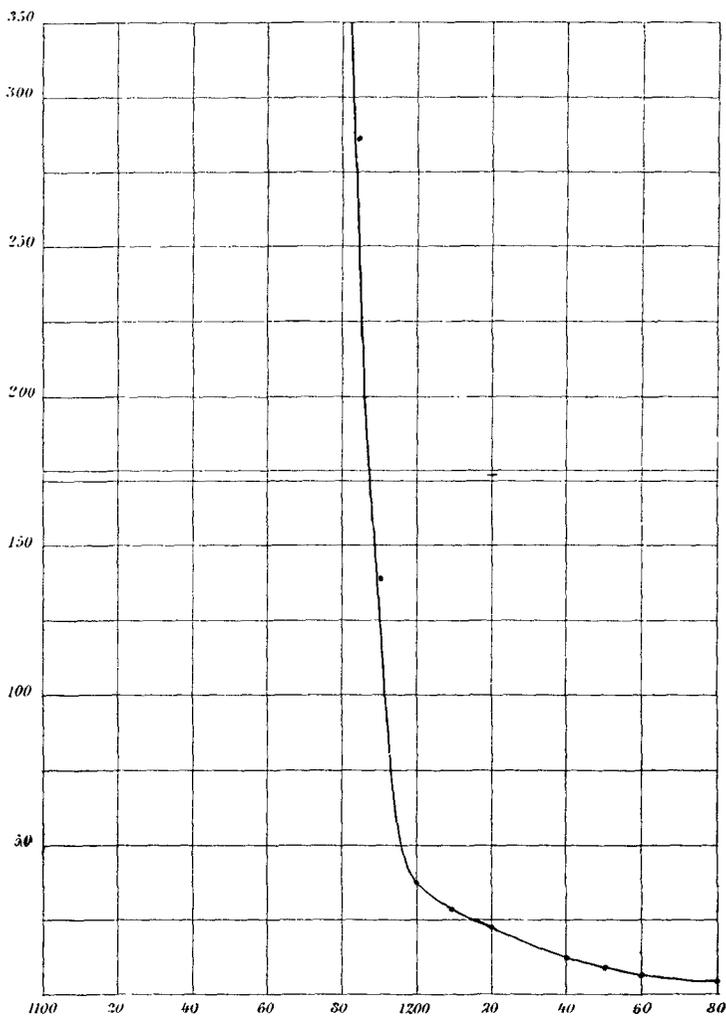


Fig. 7.

aber der größte Sprung ist bei 1210° zu verzeichnen, welche Temperatur etwas über dem Schmelzpunkte liegt, der Widerstand sinkt von 140.2 auf 28.88Ω . Hier zeigt sich also nach vollkommener Flüssigwerdung eine ganz andere Leitfähigkeit (Fig. 7).

Es stimmt dies mit dem Versuche I überein, bei welchem auch bei 1217 wie bei 1180° plötzliches Abfallen des Widerstandes zu konstatieren war.

Die späteren Veränderungen bei 1260° sind dagegen nur unbedeutende, bei 1270° tritt infolge von Gasblasen eine kleine Erhöhung des Widerstandes ein.

Augit (platinierter Elektroden).

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
4h —m	980°	9841·3	} Wenig scharfes Minimum.
4 5	1000	8315	
4 10	1020	7152·7	
4 20	1050	5361	
4 25	1080	4367·8	
4 35	1100	2936·6	Minimum nicht scharf.
4 45	1130	1813·3	
4 50	1160	1118·6	Schmelze zusammengebacken.
5 —	1180	477·1	Minimum schärfer.
5 5	1185	287·5	Beginn des Weichwerdens.
5 10	1195	140·2	} Minimum scharf.
5 20	1210	28·88	
5 23	1220	20·77	
5 30	1225	15·69	Schmelze flüssig.
5 34	1230	11·09	
5 45	1240	7·48	} Minimum weniger scharf.
5 55	1250	5·8	
6 —	1260	5·08	
6 5	1270	5·4	

Abkühlung des Augits.

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
6 ^h 15 ^m	1215°	7·54	} Wenig scharfes Minimum.
6 17	1205	7·66	
6 19	1200	9·45	
6 21	1180	10·45	
6 23	1175	11·5	} Minimum schärfer.
6 25	1160	17·7	
6 27	1145	33·1	
6 30	1135	95·2	Schmelze fast fest.
6 34	1115	172·1	Schmelze ganz fest.
6 36	1105	241·9	Minimum wenig scharf.
6 38	1080	302·4	
6 42	1050	493·4	Minimum unscharf.
6 44	1035	575·8	
6 50	1000	669·5	

Von Wichtigkeit ist nun die Änderung bei der Abkühlung.

Solange die Schmelze flüssig bleibt, ist das Tonminimum sehr scharf; es ist dies der Fall bei 1135°, von da an wird es weniger scharf und bei 1070° ist es ganz unscharf; es wurde konstatiert, daß bei 1135° die Schmelze fast ganz fest, bei 1115° vollkommen verfestigt war. Was nun die Änderung des Widerstandes anbelangt, so bleibt er bis 1145° klein, von da an erfolgt ein schnelleres Ansteigen und von 1115° haben wir etwas beträchtlichere Widerstände, es entspricht dies dem Festwerden; im Flüssigen ist also die Steigerung des Widerstandes mit der Temperatur keine große, wohl trifft dies aber für den festen Zustand zu.

Die Widerstände im Pulver und der zusammenhängenden Kristallmasse sind aber nicht so sehr verschieden, als bei der eben nicht so genauen Untersuchungsmethode an Pulver zu

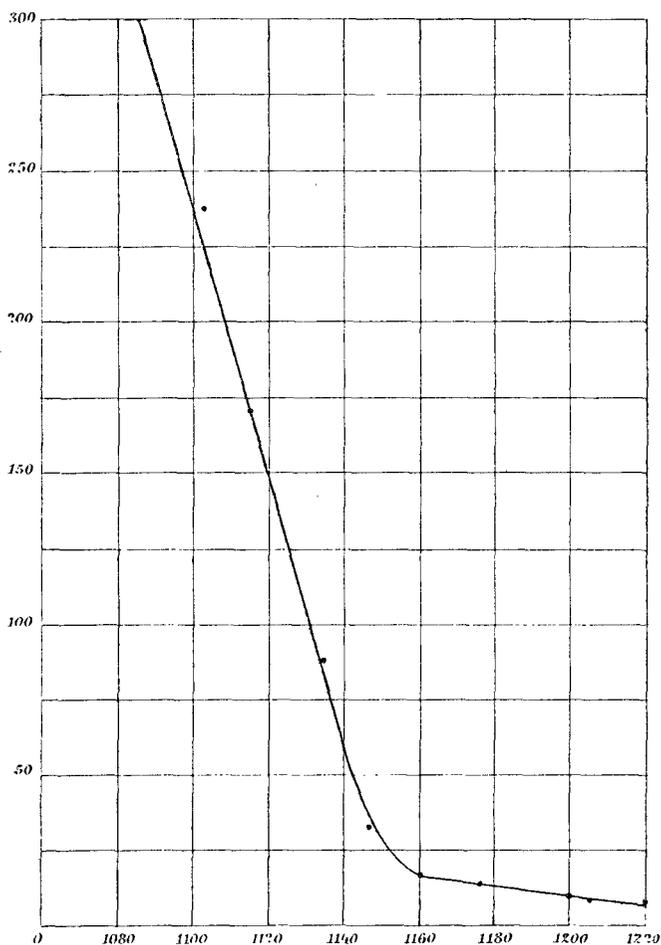


Fig. 8. Augit (Abkühlung).

vermuten war; daraus muß man schließen, daß die Leitfähigkeit im festen ungeschmolzenen Augit, der allerdings immerhin noch Spuren von Glas enthält, bei 1100° schon eine ganz bedeutende ist, während sie im Pulver gerade noch kaum merkbar ist.

Dieser Versuch ist nun deshalb von großem Interesse, weil, wie sich bei der Untersuchung der erstarrten Schmelze ergab, diese fast ganz kristallin erstarrte. Wir haben also hier einen Fall, wo wir die Leitfähigkeit der festen Schmelze vergleichen können; es ergibt sich, daß auch in der festen Schmelze die Leitfähigkeit bei der Abkühlung ziemlich geradlinig verläuft und daß die Kurven des Widerstandes in der festen und in der flüssigen Schmelze scharf durch einen Knickpunkt sich unterscheiden.

Vergleicht man die Resultate aller Versuche bei Augit, so sieht man, daß die Kurven einander sehr ähnlich sind; zuerst ein steiles geradliniges Stück, dann ein ziemlich scharfer Knickpunkt und schließlich ein nahezu horizontales Stück, was sich in beiden Fällen dadurch erklärt, daß bei vollkommener Dünflüssigkeit, also zirka 20° über dem eigentlichen Schmelzpunkte, die Leitfähigkeit sich mit der Temperatur nur mehr wenig ändert, nur tritt dieser Punkt bei vertikalen Elektroden zwischen 1220 und 1225° ein, während er bei Anwendung von Arrhenius-Elektroden auffallend früh, nämlich schon bei 1190 bis 1195° stattfand. Es erklärt sich diese nicht zu vernachlässigende Differenz durch die verschiedene Art der Temperaturmessung bei beiden Versuchen. Im ersten Falle, mit vertikalen Elektroden, berührt das Thermoelement in seiner Hülle noch die Schmelze, gibt also die Temperatur richtiger an (vielleicht etwas zu hoch, siehe p. 1320) als im zweiten Falle; hier war nämlich das Thermoelement auf dem Deckel des verschlossenen Tiegels angebracht, es dürfte also die Temperatur zu niedrig bestimmt worden sein. Andererseits bildet das Schutzrohr eine Fehlerquelle wegen seiner schlechten Wärmeleitung.

Hornblende.

Da sich Hornblende von Lukow in großen Mengen beschaffen läßt, so wurde dieses Silikat zu den zahlreichen Versuchen angewendet, die nötig waren, um die Methode zu erproben. Obgleich das Hornblendepulver noch mit dem Elektromagneten gereinigt war, so kann doch dieses Material nicht als ganz rein angesehen werden; immerhin ergeben sich interessante Resultate. Sehr auffallend war die etwa 20 bis 30° über

dem Schmelzpunkt eintretende außerordentliche Dünflüssigkeit dieser Hornblende, die durch dünne Kapillarröhrchen hinaufsteigt und sich wie eine wässrige Lösung aus dem Tiegel ergoß.

Diese Dünflüssigkeit ist aber eine Quelle von Fehlern, da die enthaltenen Luftblasen die Schmelze auftreiben, so daß von 1200° an Unsicherheit herrscht, wie groß das Volumen der Schmelze ist; es kann daher die spezifische Leitfähigkeit über dieser Temperatur nicht mehr ermittelt werden. Was die

Chemische Zusammensetzung des Materials

anbelangt, so liegt eine Analyse nicht vor, doch dürfte der Ähnlichkeit dieses Hornblendevorkommens mit dem benachbarten von Czernoschin halber kein großer Unterschied zwischen beiden existieren; demnach gehört die Hornblende dem Typus der basaltischen Hornblende mit viel Eisenoxyd und Tonerde an. Die Hornblende¹ von Czernoschin hat einen Tonerdegehalt von 14·31 bis 16·36%, Eisenoxyd 5·81, beziehungsweise 12·37%, Eisenoxydul 1·97 bis 13·34%.

Schmelzpunkt der untersuchten Hornblende.

Da die Schmelzpunkte der Hornblenden mit der chemischen Zusammensetzung stark variieren und schon Unterschiede von 2 bis 3% im Eisen- und Aluminiumgehalte Veränderungen von 50 bis 60° mitbringen, so war es nötig, bei derjenigen Probe, welche zur Bestimmung der Leitfähigkeit diente, eine Schmelzpunktsuntersuchung, und zwar nach derjenigen Methode, welche ich bei Mineralien als die genaueste betrachte, durchzuführen, nämlich unter dem Kristallisationsmikroskop.²

¹ Hintze, Handbuch der Mineralogie, 1234.

² Ich komme hier auf eine Frage zurück, die von Interesse ist, die des Unterschiedes zwischen dem Schmelzpunkte des Pulvers und der Kristalle, welche theoretisch ja verschieden sind (vergl. Küster, Lehrbuch der allgem., physikal. und theoretischen Chemie, p. 234, 1907). Wenn Küster dazu bemerkt, daß bisher nennenswerte Unterschiede nicht bekannt sind, so ist dies für die Silikate nicht richtig, da ich schon früher erwähnte, daß solche Unterschiede vorhanden sind. Bei Orthoklas beträgt er 40°, also 3%, bei Akmit gegen 50°, also 5%.

Hornblende.

Zeit	Temperatur	Beobachtete Veränderungen
5 ^h — ^m	1140°	Keine Veränderung.
5. 5	1150	Beginn des Schmelzens. Kleine Abrundungen der Kanten an einzelnen Stellen.
5 10	1160	Die Abrundungen mehren sich.
5 15	1165	Stärkere Veränderungen.
5 23	1170	Tropfenbildung in größeren Mengen.
5 30	1170	Ein Teil ist bereits ganz flüssig.
5 35	1170	Fast alles ist zu Tropfen geschmolzen.
5 55	1170	Alles ist zähflüssig.
6 —	1185	Die Flüssigkeit wird stellenweise durchsichtig.
6 10	1195	Die Tropfen sind zu einer dünnflüssigen Masse vereint.

Abkühlung der Hornblende.

Zeit	Temperatur	Beobachtete Veränderungen
6 ^h 11 ^m	1185°	Alles noch flüssig.
6 12	1165	
6 13	1150	Vereinzelte Bildung von Mikrolithen (Nadeln).
6 15	1140	Es bilden sich Mikrolithe.
6 16	1130	Glasbildung.
6 17	1125	Alles fest.

Leitfähigkeitsbestimmung.

Versuche mit vertikalen Elektroden.

Es wurden zwei Versuche gemacht, die bezüglich des Abstandes der Elektroden und des Volumens der Schmelze nicht gleich waren, aber bei der Umrechnung in spezifische Widerstände, wenigstens was die Leitfähigkeiten in den Schmelzen anbelangt, gut übereinstimmen; im festen war aus den früher erwähnten Gründen, weil dann der Grad der Pressung nicht übereinstimmen konnte, eine Genauigkeit nicht erreichbar.

Bei dem fester zusammengepreßten Pulver war die Leitfähigkeit größer. Es ergaben sich aber hier Unterschiede bezüglich des Punktes des Eintrittes der großen Leitfähigkeit, indem bei den beiden Versuchen diese Punkte um etwa 20° differieren, ein Unterschied, der wohl so klein ist, daß er nicht in Betracht kommen kann.

Versuch I. Abstand der Elektroden $10\frac{1}{2}$ mm, Gewicht der Schmelze 13 g. Die Beobachtung begann bei 1140° , bei 1160° zirka war das Pulver zusammengebacken, bei 1175° ist die Schmelze weich und bei 1197° zirka ganz dünnflüssig. Nach Abkühlung von 1220° an verblieb die Schmelze im dünnflüssigen Zustande bis unter 1170° , bei 1145° ist sie noch etwas weich, bei 1130° aber ganz fest.

Hiebei zeigte es sich, daß die Leitfähigkeit der erstarrten Schmelze bei 1140° viel größer war als die des Pulvers.

Es sei bemerkt, daß bei diesem ersten Versuche bei 1170° ein Fallen bis 53Ω eintritt, entsprechend dem Schmelzpunkte; nach dieser Temperatur wird die Schmelze weich; hierauf erfolgt ein Fallen des Widerstandes bei 1190° bis $25 \cdot 5 \Omega$. Dagegen zeigt die Abkühlungskurve keinen Sprung, sondern eine allmähliche, aber langsame Steigerung des Widerstandes. Bei 1100° ist die Leitfähigkeit noch eine recht bedeutende, die bei dem umgekehrten Versuchsgange (Erhitzen) erst bei 1170° eintrat; die Abkühlung der Hornblende ergibt hier kein rein kristallines Produkt, sondern ein teilweise glasiges, auch erfolgt die Kristallbildung nicht zur Gänze auf einmal, sondern infolge der Unterkühlung allmählich (Fig. 9).

Hornblende (vertikale Elektroden, Fig. 9, I).

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
10 ^h 06 ^m	1070°	6519	Tonminimum unscharf.
10 17	1090	2030	
10 19	1100	1347	} Tonminimum scharf.
10 22	1110	748	
10 28	1125	338	
10 38	1170	53	Schmelze fest zusammengebacken.
10 44	1180	27·7	Tonminimum bleibt scharf.
10 47	1190	25·7	Schmelze ganz weich.
10 52	1195	24·5	Tonminimum scharf.
10 57	1200	23·4	
11 —	1205	23·4	
11 7	1210	23·3	
11 11	1215	23·8	Die Schmelze beginnt auszufließen.

Die Werte bei der Abkühlung sind jedoch belanglos, weil die Schmelze über den Tiegelrand herausgeflossen war.

Versuch II. Angewandte Menge 14·8 g. Das Pulver war fest gepreßt worden. Abstand $10\frac{1}{2}$ mm. Entsprechend der größeren Pressung war schon bei 1070° ein sehr scharfes Tonminimum zu beobachten; bei 1140° war die Masse zusammengebacken, bei 1180° vollkommen flüssig. Bei der Abkühlung war bei 1160° die Masse wachsw weich, bei 1140° war das Tonminimum unscharf. Auch hier war bei der Abkühlung die Leitfähigkeit größer als bei dem festen Pulver.

Eine Vergrößerung der Leitfähigkeit beim Erhitzen findet hier ganz plötzlich bei 1165° statt, es ist hier also das Fallen des Widerstandes ein plötzliches und sehr beträchtliches.

Abkühlung der Hornblende, I.

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
11 ^h 27 ^m	1180°	36·2	Ein Teil der Schmelze war über den Tiegelrand gelaufen.
11 30	1175	49·9	
11 34	1160	57·6	
11 38	1145	83·4	Die Schmelze ist noch zäh.
11 40	1140	98	} Das Tonminimum ist unschärfer.
11 44	1120	124	
11 46	1110	150	
11 48	1100	182	Tonminimum nicht mehr scharf.
11 52	1070	280	
11 55	1060	320	
11 56	1045	354	} Tonminimum unscharf.
12 01	1005	404	
12 05	960	488	

Hiebei macht wie bei Versuch I die Kurve einen Knickpunkt; bei 1190° war die Schmelze ganz dünnflüssig, es tritt keine bedeutende Verringerung des Widerstandes mehr ein; später scheint derselbe sich etwas zu vergrößern, was eine Folge des Ausfließens eines kleinen Teiles der dünnflüssigen Schmelze ist, wobei sich zwischen den Elektroden Luftblasen bilden (Fig. 9, II).

Die Abkühlung ergab bei diesem Versuch ebenfalls wie bei Versuch I ein allmähliches Steigen, doch ist der Widerstand hier bei 1100° größer als im ersten Versuche, was vielleicht zum Teil dem Umstande zuzuschreiben ist, daß bei der Abkühlung bei Versuch II sich mehr kristallinische Teile bildeten als bei Versuch I, entsprechend der langsameren Abkühlung. Es würde dies die wiederholt gemachte Beobachtung bestätigen, daß es nicht der starre Zustand ist, welcher den Leitfähigkeits-

unterschied verursacht gegenüber dem flüssigen, sondern der Unterschied ist im kristallinen, respektive amorphen Zustande begründet.

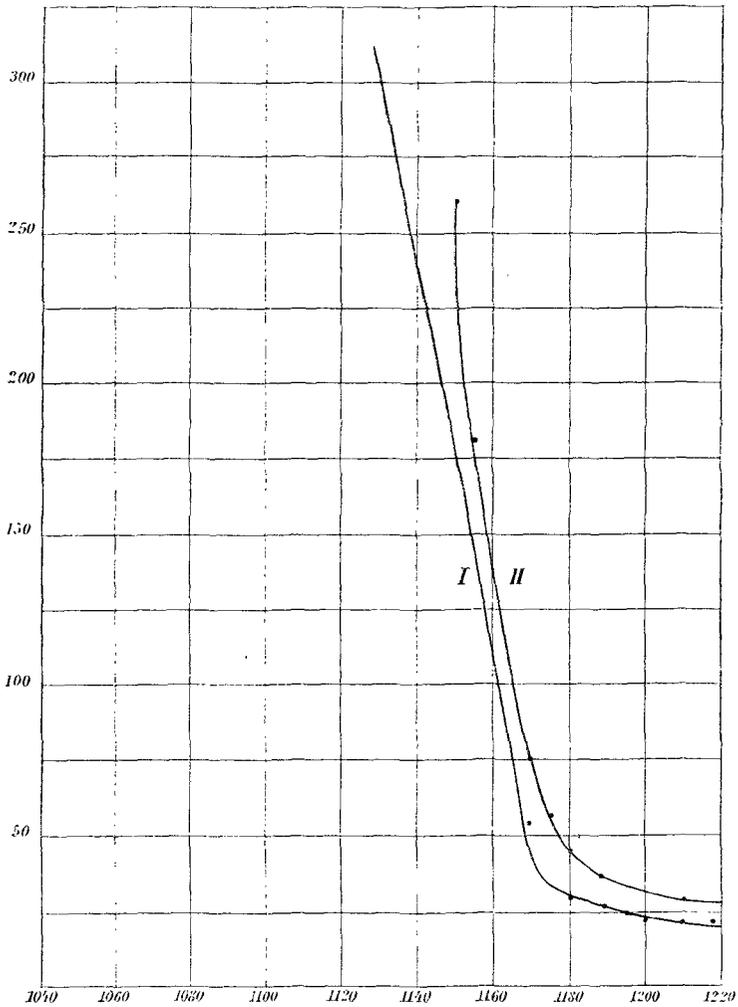


Fig. 9. Hornblende (vertikale Elektroden).

Aus der Kurve der Abkühlung zeigt sich, daß eine allmähliche Steigerung des Widerstandes stattfindet und die Kurve verläuft ganz kontinuierlich ohne Knickpunkte.

Hornblende von Lukow (vertikale Elektroden, Fig. 9, II).

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkungen
3h 45 ^m	1145°	213	Unschärfes Minimum.
4 50	1150	261	Das Pulver ist zusammengebacken.
4 21	1155	183	
4 36	1165	75·4	Minimum schärfer.
4 43	1175	55	Die Schmelze ist weich.
5 4	1180	44	} Tonminimum scharf.
5 6	1185	42	
5 11	1190	37	
5 17	1195	32	Die Schmelze ist dünnflüssig.
5 25	1200	30·2	
5 31	1210	28	
5 35	1215	26·5	Tonminimum ziemlich scharf.

Abkühlung der Hornblende von Lukow.

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkungen
5h 35 ^m	1210°	29·8	} Tonminimum ziemlich scharf.
5 39	1200	33·1	
5 41	1185	39·1	Das Tonminimum wird undeutlich.
5 42	1175	43·5	
5 44	1155	57·5	Schmelze noch flüssig.
5 48	1145	67·2	
5 51	1135	81·8	
5 52	1130	83·8	Schmelze ganz erstarrt.
5 53	1110	93·4	Tonminimum undeutlich.
5 55	1100	100	

Aus dem Bisherigen geht hervor, daß bei gewöhnlicher Temperatur und bei zirka 500° keine Leitfähigkeit vorhanden ist und daß sie im festen Zustand eine geringe ist, aber mit Temperaturerhöhung von jenem Temperaturpunkte aus stetig zunimmt, wobei die Temperaturwiderstandskurve für festes Pulver fast immer nahezu geradlinig verläuft. In der Nähe des Schmelzpunktes tritt nun eine bedeutende Änderung ein, es erfolgt ein rapides Fallen des Wertes des Widerstandes bis zu dem Momente, wo das Silikat ganz flüssig geworden ist, dann ändert sich das Leitvermögen nur noch wenig, die Kurve wird nahezu horizontal.

Die beiden Versuche mit Hornblende ergaben also ganz parallele Kurven, die Knickpunkte sind nur um zirka 10° verschieden, was bei einer Temperatur von 1180° ein sehr kleiner Unterschied zu nennen ist, um so mehr als die Temperaturbestimmung keine sehr genaue war.

Der Knickpunkt liegt bei 1165° , respektive 1175° , entsprechend dem Schmelzpunkte der Hornblende, welche, wie aus dem Versuche hervorgeht, ungefähr bei 1145 bis 1170° schmilzt.

Die Festwerdung erfolgt je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 1135 bis 1100° .

Erstarrt die Hornblende rasch, so bildet sich viel Glas, erstarrt sie aber langsam, so bilden sich auch Augitnadeln und etwas Magneteisen, die Schmelze erstarrt mehr kristallin, demnach sind auch die Leitfähigkeitskurven sehr verschieden, bei amorpher Erstarrung wird der Widerstand sehr langsam vergrößert, die Kurve ist fast geradlinig und der Widerstand ist viel geringer bei gleicher Temperatur als bei kristalliner Erstarrung, bei dieser wächst der Widerstand, sobald die Schmelze fest ist, sehr bedeutend. Allerdings ist noch der Unterschied zu beachten, daß das Volumen bei Versuch II durch Herausfließen eines Teiles der Schmelze nicht mehr dasselbe war wie beim Erhitzen, die Abkühlungswerte sind daher hier ungenau.

Versuche mit Arrhenius-Elektroden.

Es wurden vier Versuche gemacht, die aber wegen des erwähnten Überlaufens der Schmelze nur bis zu einer gewissen Temperaturgrenze zuverlässig sind.

Was das feste Hornblendepulver anbelangt, so zeigte sich, daß unter 500° bei keinem Versuche eine Leitfähigkeit zu konstatieren war, das würde nicht hindern, daß etwa bei einem Kristallprisma schon früher solche eintreten kann, bei Anwendung von Pulver war jedoch keine wahrzunehmen.

Die Versuche stimmen insofern überein, daß von jener Temperatur von 500 , respektive 550° an die Kurve des Widerstandes geradlinig verläuft bis in die Nähe des Schmelzpunktes, jedoch ist zu bemerken, daß zwar die Kurven nahezu parallel gehen, daß sie aber aus dem Grunde nicht ganz zusammenfallen, weil das Pulver nicht gleichmäßig bei den Versuchen gepreßt werden konnte und weil auch das Volumen der Schmelze über der oberen horizontalen Elektrode nicht ganz gleich war. Bei Eintritt der Dünflüssigkeit tritt immer etwas Schmelze aus dem Tiegel, so daß die Zahlen dann überhaupt keinen Wert mehr haben können.

Diese Versuche sind deswegen nur teilweise brauchbar, weil infolge Ausfließen der Schmelze die Zahlen bei hohen Temperaturen nicht mehr brauchbar sind. Ich will daher nur solche anführen, bei welchen dies nicht stattfand, respektive nur die Widerstände bei niederen Temperaturen anführen.

Die Zahlen sind ja keine genauen, aber sie zeigen auch hier den Verlauf der Kurven.

Vergleicht man Augit mit Hornblende, so findet man ähnlichen Verlauf der Kurven; beide zeigen einen ziemlich kenntlichen Knickpunkt, welcher etwas höher liegt als der Schmelzpunkt.

Was aber die absoluten Werte der Leitfähigkeit anbelangt, so ergeben sie sich aus den spezifischen Leitfähigkeiten. Es erscheint die Hornblende stärker leitfähig als der Augit, da das horizontale Kurvenstück bei niedriger Temperatur bei ersterer beginnt. Bei höheren Temperaturen über 1210° ist wegen des Ausfließens von etwas Schmelze der Vergleich nicht mehr möglich.

Betrachten wir die Kurven von Augit und Hornblende, so finden wir sie, wie zu erwarten, sehr ähnlich; was in beiden auffällt, das ist, daß nach fast ziemlich geradlinigem Verlauf ein Einbiegen des mehr vertikalen Kurventeiles zum horizon-

talen stattfindet. Dieser annähernde horizontale Kurventeil tritt offenbar erst dann ein, wenn alles ganz dünnflüssig ist; der Temperaturkoeffizient ist also kein großer.

Hornblende von Lukow I (Arrhenius-Elektroden).

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkung
2h 57 ^m	550°	32659	
3 3	550	30650	
3 8	550	38461	
3 18	580	23300	
3 22	595	18902	
3 39	605	15707	
3 42	620	15575	
3 52	655	10368	
3 59	670	10325	
4 08	710	5625	
4 11	730	4620	
4 18	760	2500	
4 21	800	1890	
4 27	810	1494	
4 30	820	1415	
4 33	870	1248	
4 38	910	1086	
4 41	920	905	
4 45	950	894	
4 52	960	873	
4 54	980	802	
4 57	1000	757	
5 —	1020	737	
5 5	1040	597	
5 10	1060	519	

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkung
5h 15 ^m	1080°	353	
5 22	1100	242	
5 23	1120	209	
5 24	1140	199	
5 33	1160	85	
5 40	1180	28·3	
5 53	1200	16·4	
5 55	1210	12·4	
5 58	1220	9	
6 05	1230	6·7	
Abkühlung der Hornblende von Lukow.			
6 4	1215	6·8	
6 5	1210	7·2	
6 6	1190	7·8	
6 6	1170	8·7	
6 10	1120	15·6	
6 12	1100	21	
6 14	1060	36·1	
6 15	1040	48·8	
6 16	1020	66	
6 18	1000	95	
6 18	980	114	
6 23	940	224	
6 23	920	308	
6 29	900	440	

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkung
6h 29 ^m	860°	808	
6 31	760	1127	
6 34	660	2508	
6 45	620	3504	
6 48	600	8691	
7 —	580	11053	

Auch hier haben die Abkühlungswerte geringe Genauigkeit wegen des Austretens der Schmelze; die Erstarrung war hier zum größten Teile kristallin.

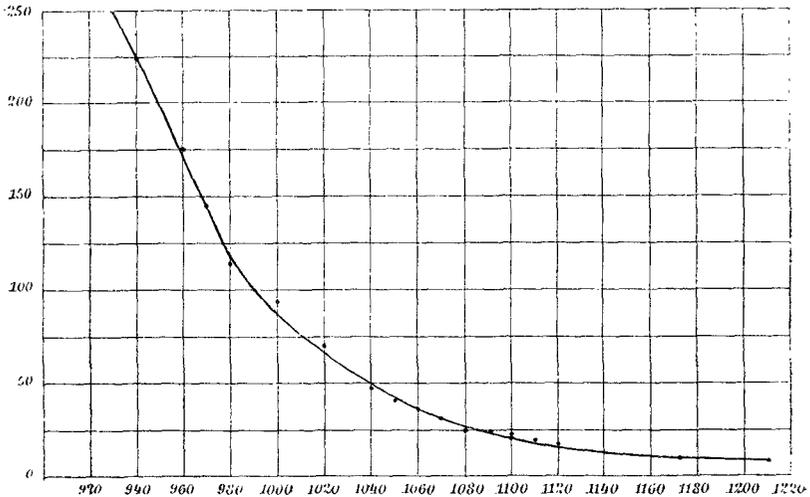


Fig. 10. Hornblende (Abkühlung).

Leitfähigkeit des Silikatglases.

1. Orthoklas.

Versuch I. Die geschmolzene Masse, in welcher die Elektroden eingetaucht waren, wurde wieder erhitzt; hier bildete das Glas mit den Elektroden eine vollkommen kompakte Masse. Allerdings ist zu bemerken, daß ein vollkommen ideales Glas wohl nicht vorlag, da auch im Orthoklasglas, welches emailartig aussieht, wohl winzige Kristallite vorhanden sein

können, obgleich solche unter dem Mikroskop nicht bemerkbar waren. Bei den Hornblendeversuchen finden sich in der Tat einzelne Augitmikrolithe, die Masse ist nur zum Teil glasig. Man kann natürlich die wenn auch gepreßten Pulver niemals in Bezug auf ihre Leitfähigkeit mit den kompakten Gläsern vergleichen, aber der Unterschied ist auch bei steigender Temperatur mit jenen Pulvern so gewaltig, daß er auch auf Rechnung der Flüssigkeitsnatur des Glases gesetzt werden kann.

Schon bei 785° findet sich bedeutende Leitfähigkeit, der Widerstand beträgt nun 157·4 Ω , während früher eine Leitfähigkeit überhaupt nicht konstatierbar war; bei 900° beträgt er nur noch 32·6 Ω , bei 990° aber 17·9 Ω , von da an fällt er ganz allmählich auf 10·5 Ω bei 1110°, bei 1200° beträgt er 7·9 Ω , bei 1240° 7·1 Ω , bei 1300° 7·79 Ω .

Demnach ist der Widerstand zwischen 1100 bis 1300° um wenig verändert und ist der Temperaturkoeffizient zwischen 900 bis 1300° ein sehr kleiner.

Versuch II mit Orthoklasglas. Der auf 1320° erhitzte und abgekühlte Orthoklas ist von emailartiger Beschaffenheit. Er wurde samt den Elektroden unter genau denselben Bedingungen wieder erhitzt; es zeigten sich bereits bei 50° Spuren von Leitfähigkeit; während das Pulver bei 380° einen Widerstand von 890900 Ω zeigte, betrug er bei diesem Glas nur noch 27030 Ω , bei 550° ist der Widerstand auf 1198 Ω gesunken gegen 92086 Ω , endlich erfolgt um 600° ein rascheres Fallen und bei 850° beträgt er nur noch 70 Ω . Von 1080° fällt der 17 Ω betragende Widerstand jetzt nur noch langsam, die Kurve wird horizontal, der Temperaturkoeffizient ist sehr gering.

Das Weichwerden der Schmelze erfolgt zwischen 1210 und 1220°; hiebei tritt gar keine Veränderung der Leitfähigkeit ein, die überhaupt auch bei geringerer Viskosität sich kaum mehr ändert, da der Widerstand jetzt annähernd der gleiche bleibt; bei 1300° wurde der Versuch beendet und der Widerstand mit 7·8 Ω gemessen. Zu bemerken ist, daß das Tonminimum bei der starken Dissoziation der Schmelze über 1220° ungenau wird, bis dorthin war es scharf, es war also im Festen schärfer als im Flüssigen (Fig. 11).

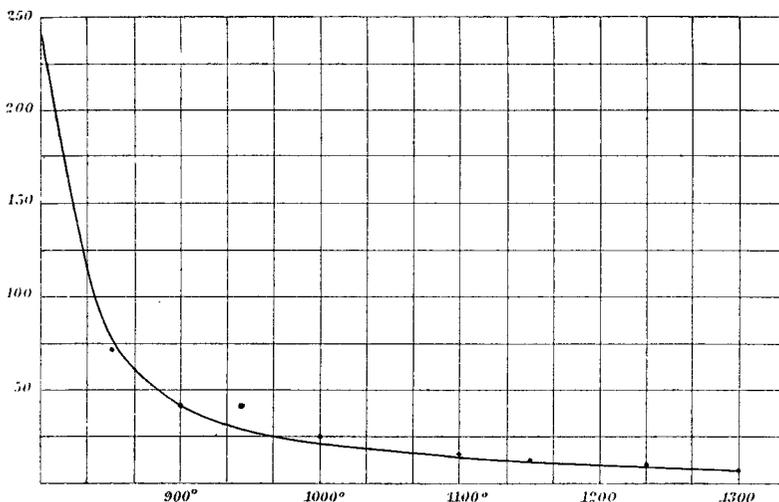


Fig. 11. Orthoklasglas.

Orthoklasglas bei niederen Temperaturen.

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkung
11 ^h —m	50°	490000	Ziemlich deutliches Tonminimum.
	100	323000	
11 30	150	194080	
11 40	200	171800	
11 42	320	90000	
	380	27030	
11 45	440	10202	
	480	3698	
12 —	510	2239	
	550	1198	
12 —	600	697.7	
	650	398.5	
12 5	700	260	

Demnach zeigt das Orthoklasglas bei 700° einen Widerstand, wie er bei Pulver bei 1170° ungefähr eintritt.

Orthoklasglas bei höheren Temperaturen (Fig. 11).

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
3h —m	800°	243	
3 10	850	70	
3 15	900	45	
3 20	950	34	
3 38	1000	25	Ziemlich scharfes Minimum.
3 55	1060	18·8	
4 7	1080	17	
4 13	1100	15	
4 25	1140	12·99	Schmelze noch ganz hart.
4 36	1160	11·3	
4 45	1180	10·7	Die Schmelze erweicht.
4 55	1200	9·7	Minimum weniger scharf.
5 3	1220	9·1	Schmelze ganz weich.
5 16	1240	8·9	
5 29	1260	8·87	Minimum weniger scharf.
5 35	1280	8	
5 40	1300	7·8	Minimum nicht scharf.

Abkühlung des Orthoklasglases (Fig. 12).

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkung
5h 45m	1280°	8·0	
5 48	1250	8·9	
5 51	1220	9·6	Minimum nicht scharf.
5 55	1200	10·4	
5 58	1180	11·2	
6 —	1160	11·7	
6 2	1140	12·7	
6 5	1120	13·9	
6 7	1100	14·8	
6 12	1060	17·9	

Die Zahlen stimmen mit Berücksichtigung des nicht scharfen Tonminimums mit jenen bei der Erhitzung gut überein.

Bei der Abkühlung ergaben sich anfangs nahezu dieselben Zahlen wie beim Erhitzen, auch von dem Moment des Festwerdens ändert sich dies nicht, die Kurve ist eine gerade Linie, welche fast parallel der Abszisse ist, jedoch wurde der Versuch nur bis 1060° fortgesetzt.

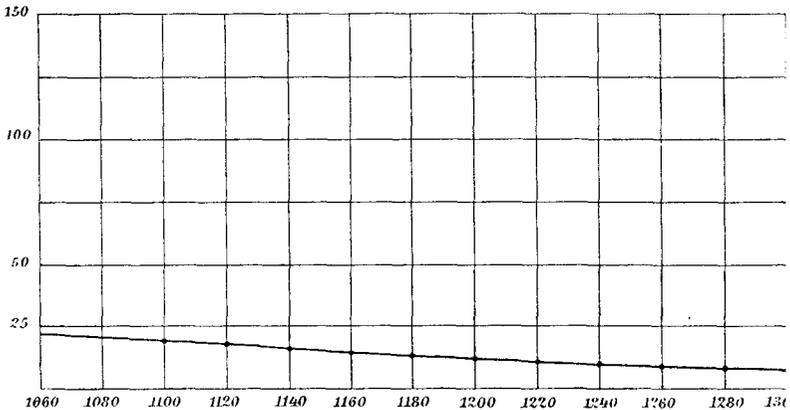


Fig. 12. Orthoklasglas (Abkühlung).

Der Vergleich der beiden Versuche mit Orthoklasglas gibt sehr gute Übereinstimmung; genau so wie bei dem ersten Versuche ist die Veränderung der Leitfähigkeit zwischen 1100 bis 1300° eine geringe.

2. Hornblende.

Rasch abgekühlte Hornblende wurde wieder erhitzt und die Widerstände gemessen, doch war, wie aus den anderen Versuchen hervorgeht, kein reines Glas, sondern ein Gemenge aus vorwiegend Glas mit Mikrolithen von Augit und Magnetitkriställchen erhalten worden.¹ Bei 780° war die Leitfähigkeit 309Ω , bei 880° 182Ω , bei 980° 114Ω . Bei 1080° betrug er noch $63 \cdot 1 \Omega$, um bei 1100° auf $31 \cdot 5 \Omega$ zu fallen; von hier fällt

¹ Es ist eine allbekannte Tatsache, daß geschmolzene Hornblende bei langsamer Erstarrung als Gemenge von Augit und Magnetit erstarrt, es hängt dieser Zerfall mit der Dissoziation zusammen.

der Widerstand langsam bis zirka 12 Ω bei 1170°. Daraus geht hervor, daß das Leitvermögen schon bei 1100° ein sehr großes ist und weit größer als dort, wo viele Kristalle sich bilden konnten.

Bei der Abkühlung geschmolzener Hornblende war je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen der Widerstand um so größer, je mehr Kristalle sich bildeten.

Ähnliches tritt bei Augit ein; wenn sich viel Glas bildete, war der Widerstand ein viel geringerer als bei starker Kristallausscheidung.

Der Unterschied zwischen der Leitfähigkeit einer kristallinen Phase und jener der amorphen ist bei gleicher Temperatur ein sehr bedeutender.

Halbglasig erstarrte Hornblende von Lukow.

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
3h 14 ^m	570°	—	
3 34	660	1037	Minimum unscharf.
3 39	680	753	
3 41	700	750	
3 51	800	335·11	
3 54	820	259·4	
3 58	840	230	
4 1	860	203·3	
4 6	880	182	Minimum schärfer.
4 9	900	160	
4 13	920	136·3	
4 17	940	133·7	
4 20	960	121·4	
4 23	980	114·8	
4 25	1000	107	Minimum scharf.
4 32	1040	96·8	
4 36	1060	78·8	
4 42	1070	65·5	

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkungen
4 ^h 43 ^m	1080°	63·1	
4 46	1085	47·7	
		45·9	
4 50	1100	35·1	
		31·5	
4 55	1110	25·9	
5 —	1120	24	
5 02	1125	20·7	Minimum sehr scharf.
5 04	1130	18·2	
5 07	1140	16	
5 15	1160	12·8	
5 18	1170	12·6	

Bei 1190° Austreten der Schmelze über den Tiegelrand, daher weitere Bestimmungen unmöglich.

Die spezifischen Leitfähigkeiten.

Wie eingangs erwähnt, kann die Genauigkeit der Bestimmung der Leitfähigkeit keine sehr große sein, da mancherlei Fehlerquellen vorhanden sind und kleine Abweichungen in der Elektrodendistanz, sowie die Anwesenheit größerer Luftblasen schon Fehler erzeugen können. Bei verschiedenen Versuchen ist daher die Übereinstimmung keine vollkommene, trotzdem sind die Abweichungen keine solchen, daß die Resultate als unbrauchbare anzusehen wären, immerhin werden sie mehr als proviso- rische gelten und es wird vor allem die Verbesserung der Untersuchungsmethoden anzustreben sein.

Die Widerstandskapazität des Gefäßes wurde auf die übliche Art mit Lösungen von KCl, NaCl und MgSO₄ bestimmt. Es ergibt sich aber zur Berechnung eine Korrektur, herrührend von der Temperatur des Gefäßes während des

Experimentes und hat Poincarré¹ bei ähnlichen Versuchen das erhaltene Leitvermögen mit dem Faktor $(1 - K \cdot t)$ multipliziert, wobei K der Ausdehnungskoeffizient des Widerstandsgefäßes und t die Temperaturerhöhung über die bei Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefäßes herrschende. Da K bei Porzellan sehr klein ist, so wird der Faktor $K \cdot t$ ebenfalls sehr klein sein und kann bei der geringeren Genauigkeit der Methode, da ja die Schwierigkeit auch darin liegt, dasselbe Volumen für die Schmelze wie bei der Bestimmung der Widerstandskapazität mit Normlösungen zu erhalten, vernachlässigt werden. Überhaupt können also die Zahlen, welche das spezifische Leitvermögen darstellen, nicht als genaue gelten, da auch der Tiegel nicht groß ist und kleine Differenzen in dem Volumen der Schmelze schon Fehler erzeugen, abgesehen von den erwähnten nicht entfernbaren Luftblasen in den Schmelzen und der nicht ganz genauen Temperaturbestimmung, da das Pyrometer nicht vollkommen in die Schmelze eintaucht, sowie auch dem durch die Polarisierung entstandenen Fehler.

Es wurden nur diejenigen Messungen benutzt, bei denen der Abstand der Elektroden $10 \cdot 5 \text{ mm}$ betrug und bei welchen das Volumen der Schmelze 10 cm^3 war; die Widerstandskapazität betrug bei diesen $0 \cdot 2222$.

Augit.

Temperatur	Leitfähigkeit
1115°	0·000122
1160	0·0001985
1180	0·000771
1200	0·00099
1220	0·00107
1230	0·0043
1240	0·02001
1250	0·0437

Diese approximativen Zahlen ergaben sich aus den Versuchen mit vertikalen Elektroden. Was die Versuche mit horizontalen Elektroden anbelangt, so wurden sie nicht berechnet.

¹ Annales de Chim. et de Phys., 21 (1890), 289.

Hornblende.

Temperatur	Leitfähigkeit	
	I	II
1125°	0·000667	0·000657
1165	0·00409	0·00399
1180	0·00834	0·00891
1200	0·00979	0·01001
1210	0·009999	0·010019

Zu diesen Versuchen ist zu bemerken, daß bei Hornblende über 1200° die Werte viel zu klein sind, weil, wie stets beobachtet wurde, bei dieser Temperatur ein Ansteigen der Schmelze eintrat und sich Hohlräume zwischen den Elektroden bildeten.

Orthoklas.

Temperatur	Leitfähigkeit
1060°	0·00001800
1070	0·00001928
1100	0·0000537
1140	0·000408
1180	0·00144
1200	0·00411
1220	0·00868
1240	0·01469
1260	0·02182
1300	0·02961
1320	0·03133

Orthoklasglas.

Temperatur	Leitfähigkeit
320°	0·00002466
650	0·005555
800	0·009141
850	0·03171
950	0·06521
1080	0·01182

Temperatur	Leitfähigkeit
1100°	0·01481
1160	0·02121
1200	0·023112
1240	0·024967
1300	0·029729

Leitvermögen des Labradorits.

Temperatur	Spezifisches Leitvermögen
1250°	0·000253
1280	0·000571
1300	0·000926
1310	0·001599
1315	0·003472
1320	0·004044
1340	0·005914
1350	0·009404
1380	0·02341

Labradorit ist jedenfalls dasjenige der untersuchten Mineralien, welches das kleinste Leitvermögen zeigt.

Vergleichen wir das Leitvermögen von Orthoklas und Orthoklasglas, so ergibt sich folgendes. Von 1200° sind die bei niederen Temperaturen sehr bedeutenden Widerstände nicht vorhanden, aber selbst bei 1240° ist noch ein größerer Unterschied vorhanden, während bei 1300° dieser nur mehr ganz minimal und innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt.

Resultate.

Die Leitfähigkeit der Silikate ist vorwiegend von der Temperatur abhängig; bei genügender Temperatursteigerung werden Silikate, die im festen Zustande viele tausende Ohm Widerstand zeigen, fast ebenso leitend wie verdünnte Salzlösungen. Ein Vergleich der Silikate untereinander ergibt, daß der Widerstand bei hohen, allerdings sehr verschiedenen Temperaturen ziemlich klein und für alle nahezu gleich wird. Um daher einen

richtigen Vergleich zu ziehen, müssen die Widerstände untereinander bei bestimmten Temperaturen unter oder über dem Schmelzpunkte verglichen werden.

Der Schmelzpunkt ist entweder ein Knickpunkt für die Temperatur—Widerstandskurven oder es findet in seiner Nähe ein allmähliches Einbiegen statt; allerdings ist immerhin zu beachten, daß die Leitfähigkeit der festen Pulver nicht genau bestimmt ist und daher erst von dem Momente des Zusammenbackens an die Kurve gültig ist.

Wichtiger ist der Übergang aus dem flüssigen Zustand in den kristallinen, welcher aber nur dort vollständig eintritt, wo, wie bei Augit, das Kristallisationsvermögen sehr groß ist. Man sieht aber stets bei den Abkühlungskurven entweder einen scharfen Knick, sobald Kristallisation eintritt, oder ein allmähliches Einbiegen, wenn neben Kristallen sich viel Glas bildet. Wo jedoch eine Schmelze ganz amorph erstarrt, ist ein mehr oder weniger geradliniges Kurvenstück zu beobachten und die Steigerung dieser Geraden ist eine ganz allmähliche; dies trifft bei Orthoklas zu.

Erstarrt ein Körper vorwiegend glasig, so zeigt die Temperatur—Leitvermögenskurve keinen Knick; das beweist, daß die Beweglichkeit der Ionen allmählich abnimmt; in diesem Falle dürfte die Dissoziation im flüssigen und starr-isotropen Zustande wohl keinen bedeutenden Unterschied aufweisen. Wo jedoch beim Erstarren Kristallisation stattfindet, wird die Kurve einen scharfen Knickpunkt haben, bei halbglasiger Erstarrung ist der Knickpunkt wenig deutlich. Im festen Zustand ist dann das Leitvermögen nur ein geringes, vielleicht ist die Dissoziation eine geringe, jedenfalls ist die Beweglichkeit der Ionen sehr klein.

Die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Temperatursteigerung kann abhängen:

1. von der Erhöhung des Dissoziationsgrades,
2. von der Erhöhung der Ionenbeweglichkeit, also von der Bewegungsgeschwindigkeit.

Es gibt für Silikate keine sichere Methode, um den Einfluß der beiden Faktoren festzustellen; es ist dies approximativ bei

einigen geschmolzenen Salzen gelungen,¹ obgleich es sich auch bei diesen mehr um Schätzungen handelt.

Die Silikate mit scharfem und jene mit nicht scharfem Schmelzpunkte unterscheiden sich auch bezüglich des Verlaufes der Leitvermögenskurve. Wo, wie bei Augit und Hornblende, ein scharfer Schmelzpunkt vorhanden ist, wird das Leitvermögen sich beim Übergange vom festen in den flüssigen Zustand plötzlich ändern, die Widerstandskurve zeigt einen Knick, wo dagegen, wie bei Orthoklas, Labradorit, kein scharfer Schmelzpunkt vorhanden ist, da wird das Leitvermögen sich mehr allmählich ändern.

Es wäre allerdings noch festzustellen, ob diese Erscheinung bei allen Silikaten mit unscharfem Schmelzpunkt eintritt.

Bei den Silikaten tritt, wie mehrfach erwähnt, häufig kein plötzlicher Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand ein, da die Schmelzgeschwindigkeit eine sehr kleine ist. Bei dem Übergang von flüssigem in den festen Zustand tritt bekanntlich Unterkühlung ein. Die Viskositätsänderung ist niemals eine plötzliche, sondern sie tritt während eines Intervalles von 30 bis 100° ein. Es zeigt sich aber, daß die innere Reibung nicht allein die Ursache der größeren oder kleineren Leitfähigkeit sein kann, da sonst beim Übergang vom flüssigen in den starren Zustand das Anwachsen ein sehr bedeutendes sein müßte, wie auch umgekehrt. Nun zeigt sich aber gerade bei der Abkühlung, daß bei Orthoklas, Hornblende die Kurve der Widerstände lange ziemlich horizontal ist und daß ein Anwachsen erst weit unter dem Schmelzpunkt eintritt, oft erst 200 bis 250° unter diesem; trotzdem war die Schmelze schon längst fest. In der amorph erstarrten Flüssigkeit, welche aber eine ebenso große innere Reibung hat wie ein kristallisierter Körper, ist also die Dissoziation fast gleich der der Flüssigkeit; es kann diese geringe Veränderung der Leitfähigkeit nicht durch die Beweglichkeit der Ionen allein verursacht sein, sondern es findet offenbar eine geringe Abnahme des Dissoziationsgrades statt.

Wo aber der Körper unter dem Schmelzpunkt rasch kristallin erstarrt, ist die Abnahme der Leitfähigkeit eine sehr prägnante,

¹ Siehe R. Lorenz Elektrolyse, III, 290.

die Kurve zeigt eine scharfe Richtungsveränderung, hier ist also wohl die Ionenbeweglichkeit maßgebend, im kristallinen Zustande sind die Ionen weit weniger beweglich als im amorphen oder ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist unendlich klein; im Kristall können die Ionen nicht so wandern wie im amorphen Zustande.

In Bezug auf die Leitfähigkeit existiert bei höheren Temperaturen zwischen dem isotrop-flüssigen und dem isotrop-festen Zustande nur ein geringer Unterschied, der sich erst bei niedrigerer Temperatur stärker vergrößert.

Ganz anders ist aber die Leitfähigkeit, wenn man den isotrop-festen Zustand bei gleicher Temperatur mit dem anisotrop-festen vergleicht, nur bei niedrigeren Temperaturen dürfte sie nahezu gleich, nämlich nahezu 0 sein, obgleich die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen sind.

Bei einigermaßen höheren Temperaturen ist der Unterschied ein sehr großer.

Aus dem Vergleiche der Leitfähigkeit der Schmelzen und der Gläser geht z. B. bei Orthoklas mit Sicherheit hervor, daß Gläser sich wie Flüssigkeiten verhalten, bei höherer Temperatur ist die Beweglichkeit der Ionen in dem erstarrten Glas noch unter dem Schmelzpunkt dieselbe wie in der flüssigen Schmelze, die Viskosität hat hier keinen Einfluß, da eine Polymerisation beim Übergange vom flüssigen Zustand in den amorphen starren nicht stattfindet, so sehen wir gar keinen Unterschied zwischen Schmelze und Glas. Dieser tritt erst bei niederen Temperaturen zum Vorschein, aber ohne daß die Leitfähigkeits-Temperaturkurve einen Knick zeigen würde.

Poincaré fand auch Beziehungen zwischen Dichte und Leitvermögen der Stoffe. Wenn a den Temperaturkoeffizienten und d die Dichte im geschmolzenen Zustande bedeutet, so ist nach dem genannten Autor das Produkt $a \cdot d$ konstant.

Beziehungen zwischen dem Koeffizienten der inneren Reibung und dem Leitvermögen geschmolzener Salze.

Foussereau hatte bei einer Reihe von Nitraten, bei Zinkchlorid und Kaliumnitrat das Leitvermögen und die innere

Reibung nach der Methode von Poiseuille bestimmt und gefunden, daß der spezifische Widerstand bei verschiedenen Temperaturen desselben Salzes proportional dem Koeffizienten der inneren Reibung sei.

Beziehungen zwischen Viskosität der Schmelze und der Leitfähigkeit sind nun zwar vorhanden und je viskoser die Schmelze, je größer der Widerstand, mit abnehmender Viskosität verringert sich letzterer. Aber es zeigt sich, daß, wenn der Flüssigkeitszustand erreicht ist und die Ionenbeweglichkeit eine bedeutende ist, nur sehr geringe Änderungen mehr eintreten, die Kurven verlaufen fast horizontal; dies zeigt doch, daß diese Schmelzen, da sie ja nur geringen Widerstand mehr haben, stärker dissoziiert sein müssen.

Jedenfalls ist in der Schmelze der Einfluß der Viskosität kein gerade bedeutender. Man kann daher nicht den Unterschied der Leitfähigkeit der erstarrenden Schmelze allein auf Rechnung der Viskosität schieben. Die von Poincaré und Foussereau gefundenen Beziehungen zwischen Viskosität und Leitfähigkeit, dürften vielleicht hier nicht ganz zutreffen, sie hatten eben stets kristalline und nicht halbglasige Erstarrung.

Was nun den viskosen Zustand anbelangt, so haben wir allerdings bei allen Arbeiten über Silikatschmelzen dessen Einfluß gesehen, mit diesem Zustande hängt auch die geringere Schmelzgeschwindigkeit der Silikate zusammen, indem die Silikatmasse sich nicht plötzlich an einem bestimmten Temperaturpunkte in Flüssigkeit umwandelt, sondern ganz allmählich. Ein scharfer Schmelzpunkt kommt nur bei sehr wenig Silikaten vor, wie bei Augit, Hornblende; bei diesen zeigt die Viskositätskurve¹ einen scharfen Knick.

Bei den meisten Silikaten ist die Schmelzgeschwindigkeit so klein, daß zwischen dem Beginne des Schmelzens und der Vollendung des Schmelzprozesses ein nicht unbedeutendes Temperaturintervall vorhanden ist. Möglicherweise hängt dieser Umstand, daß kein scharfer Schmelzpunkt vorhanden ist, auch mit der Dissoziation zusammen.

¹ Silikatschmelzen III. Diese Sitzungsber., Bd. CXV, 1906.

Was jedoch die Beziehungen zwischen Leitvermögen und Viskosität anbelangt, so können wir kaum annehmen, daß die innere Reibung bei dem glasig-starren und im kristallisierten Zustande sehr verschieden sein wird und können daraus folgern, daß die geänderte innere Reibung nicht allein die Ursache der Vergrößerung des Leitvermögens ist, sondern daß mit der Temperatur wirklich, wie auch bei Lösungen die Dissoziation zunimmt. Dagegen tritt beim Übergang vom amorphen glasigen in den kristallisierten Zustand eine plötzliche Verringerung des Leitvermögens ein, welche allerdings in der verschiedenen molekularen Anordnung begründet ist.¹

Soweit mir bekannt, ist dies der erste Fall, der in dieser Hinsicht untersucht wurde, denn bei allen geschmolzenen Salzen, mit denen bisher experimentiert wurde, trat der Übergang vom flüssigen Zustand in den kristallisierten oder umgekehrt ein und hier war die innere Reibung sehr verschieden. In Wirklichkeit liegt der Sprung ohne Rücksicht auf Viskosität beim Übergang vom isotropen in den kristallisierten Zustand.²

Von Wichtigkeit ist es aber, wie aus den Untersuchungen bei Augit hervorgeht, zu konstatieren, daß dasselbe Silikat in flüssigem oder glasig-starrem und im kristallisiert-festen Zustande andere Leitfähigkeit hat. Der Übergang vom flüssigen in festen kristallisierten Zustand ist hier ein plötzlicher und fällt die Leitfähigkeit ganz bedeutend in der Nähe des Erstarrungspunktes.

Beim Übergang in den glasig-isotropen Zustand ändert sich beim Erstarren nichts und die Abnahme der Leitfähigkeit erfolgt überhaupt ganz allmählich. Hier ist der Einfluß der Viskosität gering.

Auch bei derselben inneren Reibung und nahezu gleicher Härte ist die Leitfähigkeit bei beiden Zuständen sehr verschieden, da aber hier kaum eine Verschiedenheit des Dissoziationsgrades denkbar ist, so haben wir den Unterschied zwischen

¹ Vergl. die Literatur bei R. Lorenz, l. c., II.

² Bezüglich des Leitvermögens amorpher und kristallisierter Elemente siehe: Tammann, Kristallisieren und Schmelzen; Streintz, Leitvermögen gepulverter Pulver.

beiden Zuständen in der Ionenbeweglichkeit, d. h. in der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zu suchen. Im kristallisierten Zustande herrscht nahezu Ruhe, die Ionenwanderung wird meist erst bei hoher Temperatur nahe dem Schmelzpunkt möglich. Im isotrop-festen Zustande können die Ionen auch bei niedrigeren Temperaturen wandern.

Ein merkwürdiger Ausnahmefall ist aber der des Jodsilbers, welches aus dem flüssigen Zustand in eine früher für amorph gehaltene Modifikation übergeht, ohne daß das Leitvermögen sich ändert (Kohlrausch).

Nach O. Lehmann¹ können in dieser Kristallmodifikation die Ionen wandern und die Wanderung ist deutlich wahrnehmbar. Sowohl bei der Leitfähigkeit des Jodsilbers als der des Quarzes, verursacht durch Natriumsilikat, wandert das Kation. Nach J. Koenigsberger wäre aber die Wanderung bei Jodsilber sekundärer Natur.

Dissoziationsgrad der Silikatschmelzen.

Mit der Bestimmung der Leitfähigkeit der Schmelzen gewinnen wir den ersten Anhaltspunkt, um auf die Dissoziation zu schließen. Aber eine Bestimmung des Dissoziationsgrades bietet große Schwierigkeiten, da zur quantitativen Bestimmung der Ionenkonzentration, wie R. Lorenz² ausführt, genauere Methoden fehlen.

Die beiden wichtigsten Methoden, Bestimmung der Ionenkonzentration durch Messung elektromotorischer Kräfte von Konzentrationsketten und Bestimmung von Ionenkonzentrationen aus elektromotorischen Kräften durch Vergleich mit wässrigen Lösungen sind nach R. Lorenz unzuverlässig.

Die Vergrößerung der Leitfähigkeit kann, wie erwähnt, entweder durch Vergrößerung des Dissoziationsgrades mit der Temperatur oder durch die größere Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in der Schmelze erfolgen oder durch beides; welches der Anteil der Vergrößerung des Dissoziationsgrades oder der Anteil der Wanderungsgeschwindigkeitsvergrößerung ist, läßt sich nicht entscheiden.

¹ Flüssige Kristalle, Fig. 334, p. 146.

² L. c., III. Teil, 289 bis 311.

Die Möglichkeit der Wanderung der Ionen hängt nun vor allem von dem Aggregatzustande, zum Teil auch von der Viskosität der Flüssigkeit ab; die großen Differenzen in der Leitfähigkeit hängen daher zum größeren Teil von der Beweglichkeit der Ionen ab. Nach R. Lorenz und Poincaré wäre die Zunahme der Leitfähigkeit mehr mit der inneren Reibung, der Dichte und den Ausdehnungskoeffizienten in Zusammenhang zu bringen als mit der Ionenkonzentration. Allerdings ist es doch wahrscheinlich, daß ein wenn auch geringerer Anteil der Zunahme der Dissoziation bei höherer Temperatur zuzuschreiben sein wird.

Eine auffallende Tatsache, die wohl durch die Übereinstimmung der Versuche erhärtet wird, ist der mehrfach erwähnte große Unterschied im kristallinisch-starren und im amorph-starren Zustande. Während beim Übergange vom flüssigen in den kristallinen Zustand das Leitvermögen sehr plötzlich und rasch abnimmt, ist dies beim Übergange vom flüssig-isotropen in den glasig-isotropen Zustand nicht der Fall, das Leitvermögen fällt allmählich und langsam, die Kurve verläuft nahezu geradlinig.

Dissoziation im festen Zustande. Die Leitfähigkeit im festen Zustande ist schwer erklärlich, sie tritt aber bekanntlich bei Kristallen im Quarz ebenfalls ein und wurde dort durch Einschlüsse von Natriumsilikat, die aber an der Kristallstruktur teilnehmen, erklärt. Daß im Glas bei niedriger Temperatur Dissoziation stattfindet, ist bei seinem Flüssigkeitsaggregatzustande begreiflich.

Bei unseren Silikaten ist hier der Einfluß der Temperatur ein ganz enormer und er äußert sich auch sehr stark bei dem Beginne des Schmelzens, sinkt aber bedeutend, sobald der Schmelzprozeß vorüber ist, respektive sobald eine dünnflüssige Schmelze vorliegt.

Was nun die Frage der Beweglichkeit der Ionen anbelangt, so können die Versuche einigen Aufschluß geben. Man könnte bei niedrigeren Temperaturen, nämlich bis 500 oder 600° für die Silikate annehmen, sie seien überhaupt nicht dissoziiert oder aber die Ionen sind unbeweglich, und hiebei

¹ Tegetmeyer, Ann. der Phys., 41 (1890), 18.

würde der Zwang, welcher von dem Raumgitter bei Kristallen ausgeht, in Betracht zu ziehen sein.

Wir finden in der Tat zwischen einem festen Kristall und einer erstarrten Schmelze desselben kristallisierenden Stoffes beträchtliche Unterschiede in der Leitfähigkeit für dieselbe Temperatur. Es tritt bei diesen schon bei niederen Temperaturen von 300 bis 400° beträchtliche Leitfähigkeit ein, welche bei der kristallisierten Substanz fehlt. Läßt man z. B. Augit langsam abkühlen, so wird die erstarrte Schmelze bei niedriger Temperatur kaum merklich leiten, während sie bei sehr rascher Abkühlung, also wenn sie mehr glasig-amorph erstarrte, auch bei jenen niederen Temperaturen stärker leitend sind. Man wird dies wohl durch die verschiedene Beweglichkeit der Ionen im kristallisierten und amorphen Zustande zu erklären haben und man könnte außerdem auch etwaige Polymerisation im kristallinen Zustand heranziehen.

Abegg hat auf den Zusammenhang der Dielektrizitätskonstanten mit der Polymerisation hingewiesen.

Bei Silikaten kann beim Übergang vom flüssigen Zustand in den festen anisotropen Polymerisation stattfinden, teilweise können die hohen Widerstände beim Kristallisieren mit Polymerisation in Zusammenhang gebracht werden, doch ist alles nur hypothetisch, auch die Polymerisation der Silikate ist ja nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Man kann auch die Vorstellung aufnehmen, daß im Kristall ebenfalls Zerlegung in Ionen vorhanden ist, dieselben können aber erst bei hoher Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes wandern, während im isotrop-festen Zustande diese Wanderungsmöglichkeit schon bei niedriger Temperatur gegeben ist. Die Bewegung der Ionen wird daher bei ersteren nahezu Null sein. Jedenfalls gewinnt die Anschauung, daß ein Teil der amorphen Körper, nämlich die hyalinen Gläser, nichts anderes sind als Flüssigkeiten von großer innerer Reibung, eine Stütze. Im übrigen ist der amorphe Zustand, der ja noch die Gels und die bisher unerklärten amorphen Elemente enthält, noch einigermaßen rätselhaft.

Daß die Dichte und innere Reibung allein die Unterschiede im Leitvermögen bedingen sollen, scheint mir unwahrscheinlich;

ich möchte auf den Unterschied zwischen amorphem und kristallisiertem Zustande bei der Leitfähigkeit ein großes Gewicht legen. Der amorphe Zustand ist ein Zustand fortwährender Änderung, der kristallisierte ein Ruhezustand.

Vergleich des Leitvermögens bei verschiedenen Silikaten. Aus dem bisherigen Material, das allerdings sehr spärlich ist, folgt, daß bei genügend hoher Temperatur das Leitvermögen gleich wird. Maßgebend ist die Temperatur in der Nähe des Schmelz-, respektive Erstarrungspunktes.

Es folgt aber aus der Berechnung des spezifischen Leitvermögens, daß dasselbe doch geringer bei Labradorit ist als bei Augit oder Orthoklas. Insbesondere ist beim Schmelzpunkte, respektive bei dem oberen Punkte des Intervalls von zirka 1310° der Widerstand doch noch ein ziemlich großer.

Petrogenetische Folgerungen lassen sich erst ziehen, wenn ein größeres Material vorliegen wird. Jedenfalls kann man sagen, daß wohl alle Silikate bei hoher Temperatur elektrolytisch dissoziiert sind. Bei mittlerer Temperatur scheint Orthoklas mehr dissoziiert als Augit oder Hornblende; Labradorit scheint weniger dissoziiert als jene. Wenn wir eine bestimmte, nicht zu hohe Vergleichstemperatur annehmen, so wird das Mineral von höherem Schmelzpunkt weniger dissoziiert sein als jenes mit niederem.

Dies würde mit den Versuchen stimmen, die zeigten, daß einfache Silikate, wie Olivin, Enstatit, Augit, dann auch Labradorit, sich immer wieder beim Umschmelzen ausscheiden, während andere Silikate sich nicht wieder ausscheiden.

Nachtrag. Nach Schluß dieser Arbeit bekam ich Kenntnis von einem sehr interessanten Aufsätze J. Koenigsberger's,¹ in welchem dargelegt wird, daß die elektrolytischen Erscheinungen in kristallisierten Salzen sekundärer Natur sein dürften und daß in diesen festen Körpern Elektronenleitung und nicht elektrolytische Leitung vorhanden ist. Es ergibt sich jedenfalls die Notwendigkeit, die festen Salze in dieser Hinsicht genauer zu untersuchen.

¹ Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, Bd. IV, Heft 2, 1907.